



Universitat de les Illes Balears

Facultat de Ciències

Departament de Química

Reutilización de aguas grises para la
descarga de inodoros.

Aspectos químicos relacionados.

Tesis Doctoral

Mateu Gual Frau

Diciembre 2005

Director de la Tesis Doctoral:

Dr. Juan Gabriel March Isern
Profesor Titular de Química Analítica
Universitat de les Illes Balears

Memoria presentada por:
Mateu Gual Frau,
Licenciado en Química,
para aspirar al grado de Doctor.

El Dr. Juan Gabriel March Isern, Profesor Titular de Química Analítica de la Universitat de les Illes Balears.

Certifica:

Que el presente trabajo de investigación, titulado: **Reutilización de aguas grises para la descarga de inodoros. Aspectos químicos relacionados.**, constituye la Memoria presentada por D. Mateu Gual Frau para aspirar al Grado de Doctor en Química, y ha sido realizado bajo su dirección, reuniendo, a su juicio, las condiciones necesarias para la obtención del grado mencionado.

Palma de Mallorca, diciembre 2005

Dr. Juan Gabriel March Isern

Quan hom escriu els agraïments, s'és conscient de que la Tesi ja arriba al seu final, i un té la doble sensació de fer un alè i a la vegada estar trist perquè s'acaba un període que almenys en el meu cas ha estat molt enriquidor. També s'és conscient que, a més del títol, és l'únic que llegiran algunes persones; no obstant el seu interès també és per a mi important.

Vull manifestar el meu més sincer agraïment al Dr. Joan G. March, per l'excel·lent tasca desenvolupada en la direcció d'aquesta Tesi. A ell he d'agrair gran part del que he après durant aquests anys. Sense ell res d'això no hauria estat possible.

A la "Fundación Instituto Euromediterráneo de Hidrotecnia – Consejo de Europa", pel suport econòmic a través una beca, des de novembre de 2002.

A l'Hotel Brasilia (Ca'n Pastilla, Palma de Mallorca), i molt especialment al Sr. Domingo Muñoz (propietari) i a en Toni (encarregat de manteniment), per posar a la nostra disposició les instal·lacions de l'hotel i per la seva confiança i ajuda.

Al l'Hotel Valentín (Peguera, Calvià), i molt especialment al Sr. Alejo Muñoz (director) i a en Lorenzo i en Jose (personal de manteniment), per posar a la nostra disposició les instal·lacions de l'hotel i per la seva confiança i ajuda.

Molt especialment, al Dr. Tolo Simonet, per la seva paciència i inestimable ajuda, així com per la gran quantitat de coneixements que m'ha transmès.

Als meus companys de laboratori, en Joan Perelló, en Bernat i na Pilar, així com a tots els que han passat en algun moment pel laboratori. Per la seva companyia i ajuda, tant en moments bons com difícils. Em vull recordar especialment de'n Joan Ramonell, en Toni Frontera i n'Alberto Chisvert. També vull tenir presents altres companys del Departament, com són en *Drafa*, en Miquel Adrover, en Maties en Fernando Tur o na M^a Carmen Pons, entre d'altres.

També vull agrair al personal del Servei d'Anàlisis i Assaigs de la UIB la seva ajuda i disponibilitat.

A la meva família, pel seu suport, ajuda i ànim.

Als meus amics, alguns d'ells companys de carrera, altres durant la Tesi i molts "no-químics". Per tots els moments viscuts, dins i fóra de la UIB.

Finalment, vull agrair a totes aquelles persones que d'alguna manera han ajudat i han fet possible la realització d'aquest treball.

A tots ells, moltes gràcies.

ÍNDICE

Introducción	1
1.- Importancia de una adecuada gestión de los recursos	3
2.- Islas Baleares: situación geográfica, clima, población, consumo de agua, recursos hídricos y marco legal de la gestión del agua	5
3.- Reutilización de aguas grises	14
3.1. Definición	14
3.2. El agua gris como alternativa de reutilización de aguas residuales	14
3.2.1. Aspectos técnico-sanitarios	
3.2.2. Contaminación microbiológica	
3.2.3. Contaminación físico-química	
3.2.4. Otros aspectos	
3.3. Sistemas de tratamiento y reutilización de aguas grises	20
3.3.1. Sistemas de tratamiento	
3.3.2. Sistemas de reutilización de aguas grises	
3.3.3. Control y mantenimiento	
3.4. Guías de reutilización de aguas grises	26
4.- Desinfección	28
4.1. Métodos de desinfección	28
4.1.1. Métodos físicos	
4.1.2. Métodos químicos	
4.1.2.1. Compuestos derivados del cloro	
4.1.2.2. Compuestos no clorados	
4.2. Mecanismo de acción de los desinfectantes	38
4.3. Concepto de indicador bacteriano	39
5.- Descripción de la química del cloro	40

5.1. Reacciones con el agua	41
5.2. Reacciones con el amoniaco. Punto de ruptura	42
5.3. Subproductos derivados de la cloración	44
6.- Métodos para la determinación de cloro en agua	45
6.1. Métodos yodométricos	46
6.2. Métodos fotométricos	47
6.3. Métodos eléctricos	49
6.4. Otros métodos	49
Objetivos	51
Capítulo 1. Reutilización de aguas grises para la descarga de inodoros en instalaciones hoteleras	55
Introducción	57
1.- Hotel Brasilia	61
1.1. Descripción del sistema de reutilización	61
1.1.1. El hotel	
1.1.2. Elementos del sistema	
1.2. Seguimiento del sistema de reutilización	67
1.2.1. Consumo de agua gris y ahorro de agua potable	
1.2.2. Mantenimiento	
1.2.3. Coste económico	
1.2.4. Aceptación por parte de los usuarios	
2.- Hotel Valentín	75
2.1. Descripción del sistema de reutilización	75
2.1.1. El hotel	
2.1.2. Elementos del sistema	
2.2. Seguimiento del sistema de reutilización	80

2.2.1. Consumo de agua gris y ahorro de agua potable	
2.2.2. Mantenimiento	
2.2.3. Coste económico	
2.2.4. Aceptación por parte de los usuarios	
3.- Comparación de los dos sistemas estudiados	87
Capítulo 2. Estudio de las características de las aguas grises	89
Introducción	91
1.- Métodos analíticos	95
1.1. Reactivos	95
1.2. Instrumentos	96
1.3. Muestras	97
1.3.1. Tipos de muestras	
1.3.2. Toma de muestras	
1.3.3. Tratamientos previos de las muestras	
1.4. Procedimientos	99
1.4.1. Turbidez	
1.4.2. Sólidos en suspensión	
1.4.3. Coliformes totales	
1.4.4. pH	
1.4.5. Detergentes aniónicos	
1.4.6. Demanda química de oxígeno	
1.4.7. Carbono orgánico total	
1.4.8. Nitrógeno total	
1.4.9. Conductividad	
1.4.10. Fósforo total y metales: Ca, Mg, Na, K	
2.- Resultados y discusión	105
2.1. Comparación de aguas grises y residuales de distinta procedencia	106
2.2. Variación de la composición del agua gris en el sistema	

de reutilización	109
2.2.1. Turbidez y sólidos en suspensión	
2.2.2. Coliformes totales	
2.2.3. pH	
2.2.4. Detergentes aniónicos	
2.2.5. Demanda química de oxígeno	
2.2.6. Carbono orgánico total	
2.2.7. Nitrógeno total	
2.2.8. Fósforo total	
2.2.9. Metales: Ca, Mg, Na, K	
2.2.10. Conductividad	
2.3. Comparación de los resultados obtenidos en los dos hoteles	117
2.4. Estudio quimiométrico	118
2.4.1. Correlación entre variables	
2.4.2. Análisis de componentes principales	
2.4.2.1. Asociación entre variables	
2.4.2.2. Diferenciación entre tipos de muestras	

Capítulo 3. Determinación de cloro residual en agua gris **129**

Introducción	131
1.- Método de la <i>o</i> -tolidina	133
1.1. Instrumentos y equipos	133
1.2. Material y reactivos	134
1.3. Procedimiento	134
1.3.1. Método manual	
1.3.2. Método automático	
1.4. Resultados y discusión	135
1.4.1. Estabilidad de las disoluciones	
1.4.2. Método manual	
1.4.3. Método automático	
1.4.2.1. Estudio del portador	
1.4.2.2. Estudio de la influencia de la mezcla reaccionante	

1.4.2.3. Estudio del tiempo de reacción	
1.4.3. Características analíticas	
2.- Método de extracción líquido-líquido	149
2.1. Instrumentos	149
2.2. Material y reactivos	149
2.3. Procedimiento	149
2.4. Resultados y discusión	150
2.4.1. Influencia de la naturaleza de la fase orgánica	
2.4.2. Influencia del pH	
2.4.3. Influencia de la concentración de tampón	
2.4.4. Influencia de la concentración de yoduro	
2.4.5. Influencia del tiempo de reacción, de separación de fases y de extracción	
2.4.6. Influencia de la concentración de amoniaco	
2.4.7. Características analíticas	
3.- Comparación de los métodos de determinación de cloro residual en agua gris	159
Capítulo 4. Cinéticas de consumo de cloro en agua gris	163
Introducción	165
1.- Material y métodos	167
2.- Ecuación matemática del modelo cinético	168
3.- Influencia de distintos factores en la cinética de consumo de cloro en agua gris	173
3.1. pH	174
3.2. Concentración de detergentes	175
3.3. Cantidad de microorganismos	176
3.4. Concentración de amoniaco	177
3.5. Tratamiento con coagulantes	180

3.6. Tratamiento con permanganato de potasio	182
3.7. Filtración	183
3.8. Tiempo de almacenamiento	183
Capítulo 5. Estudio de las curvas de cloración de aguas grises	187
Introducción	189
1.- Material y métodos	189
2.- Resultados y discusión	190
2.1. Morfología de las curvas	190
2.2. Evolución de las curvas de cloración con la concentración de compuestos formadores de cloraminas	193
2.3. Evolución de las curvas de cloración con el tiempo de contacto	196
2.4. Desinfección del agua gris según la dosis de cloración	198
2.5. Criterio a considerar para la cloración de aguas grises	199
Conclusiones	201
Bibliografía	209
Anexo 1. Glosario	231
Anexo 2. Directrices de la <i>Conselleria de Medi Ambient</i> del Govern de les Illes Balears sobre la gestión del agua y el aprovechamiento de las aguas grises	239
Anexo 3. Artículos publicados pertenecientes a esta Tesis Doctoral	249

1. J.G. March, M. Gual and B.M. Simonet *Determination of residual chlorine in greywater using o-tolidine*. Talanta 58 (2002) 995-1001.
2. J.G. March, M. Gual and F. Orozco *Experiences on greywater reuse for flushing toilets in a hotel (Mallorca Island, Spain)*. Desalination 164 (2004) 241-247.
3. J.G. March, M. Gual and B.M. Simonet *A sensitive extracto-photometric method for the determination of residual chlorine in greywater*. Journal of AOAC International 87 (2004) 852-856.
4. J.G. March, M. Gual and J. Ramonell *A kinetic model for chlorine consumption in greywater*. Desalination 181 (2005) 267-273.
5. M. Gual, R. Forteza and J.G. March *Characterisation of greywater*. Water Environmental Research. Remitido para publicación.
6. J.G. March and M. Gual *Studies on the chlorination of greywater*. Water Research. Remitido para publicación.
7. J.G. March and M. Gual *Breakpoint chlorination chemistry of greywater*. Water Research. Remitido para publicación.
8. M. Gual, A. Moia and J.G. March *Monitoring of an indoor pilot plant for osmosis rejection and greywater reuse to flush toilets in a hotel*. En preparación.

INTRODUCCIÓN

1.- Importancia de una adecuada gestión de los recursos.

Hoy en día nadie pondría en duda que cualquier actividad humana supone un cierto impacto sobre el medio ambiente. No es más que una evidencia. La explotación de los recursos naturales por parte del hombre se ha llevado a cabo, en mayor o menor medida, a lo largo de toda su historia. Esta explotación tiene por objetivo proveer al hombre de unos recursos que le permitan un desarrollo y un bienestar que de otra forma no podrían ser posibles.

La evolución de este desarrollo ha sido variable a lo largo del tiempo, pero con una tendencia general a crecer. Esta tendencia, inevitablemente paralela al impacto ambiental, se aceleró de forma muy importante con la llegada de la Revolución Industrial, allá por el s. XIX. Desde entonces el crecimiento ha sido exponencial, y no fue hasta la segunda mitad del s. XX que se empezó a tomar conciencia de la degradación que sufría el medio como consecuencia de este desarrollo.

En la isla de Mallorca, y especialmente en municipios costeros como Palma o Calvià, la llegada masiva de turistas a partir de los años 60 provocó importantes transformaciones en la economía y el paisaje de la isla. Se cambió el campo por los núcleos costeros, las antiguas *possessions* por los hoteles y las urbanizaciones, el arado y la hoz por la barra del bar. Grandes grupos de población se desplazaron desde otras comunidades para poder hacer frente a la demanda de trabajo en los sectores de la construcción y servicios. El crecimiento fue rápido y desordenado, hasta que a principios de los 90 se empezó a tomar conciencia de la necesidad de reorientar el modelo económico del momento hacia una línea más respetuosa con el medio ambiente.

Así pues, la tendencia en los últimos años está enfocada hacia un turismo de calidad, no de masas, con un crecimiento lento pero sostenible, es decir, de acuerdo con los recursos existentes y la capacidad de recuperación del medio. Por tanto, para poder hacer frente a esta demanda –siempre creciente-, y no sólo en las Islas Baleares sino también a nivel mundial, no puede entenderse el desarrollo de una sociedad que no vaya ligada a la

conservación del medio ambiente. Solamente tendrán éxito aquellas iniciativas que supongan una gestión adecuada de la demanda y de los recursos disponibles. Por tanto, se hace necesaria una mejora constante de la gestión de los recursos a todos los niveles, y muy especialmente en los ámbitos del agua y la energía, así como en la gestión de los residuos que genera toda actividad humana.

En una economía basada en el turismo, corresponde a los hoteles y demás instalaciones turísticas tomar la iniciativa en este aspecto, y así demostrar que un desarrollo económico respetuoso con el medio ambiente es posible.

2.- Islas Baleares: situación geográfica, clima, población, consumo de agua, recursos hídricos y marco legal de la gestión del agua.

Las Islas Baleares (Figura 1) están compuestas por Mallorca, Menorca, Ibiza, Formentera y Cabrera, además de algo más de un centenar de islas menores e islotes y constituyen la Comunidad Autónoma del mismo nombre. Están situadas en la cuenca occidental del Mar Mediterráneo, concretamente entre los paralelos 38°38'25" y 40°05'39" de latitud norte y entre los meridianos 1°11'16" y 4°19'38" de longitud este. Dado su carácter pluriinsular, se puede considerar que cada una de las islas constituye una unidad independiente desde el punto de vista hidrológico.

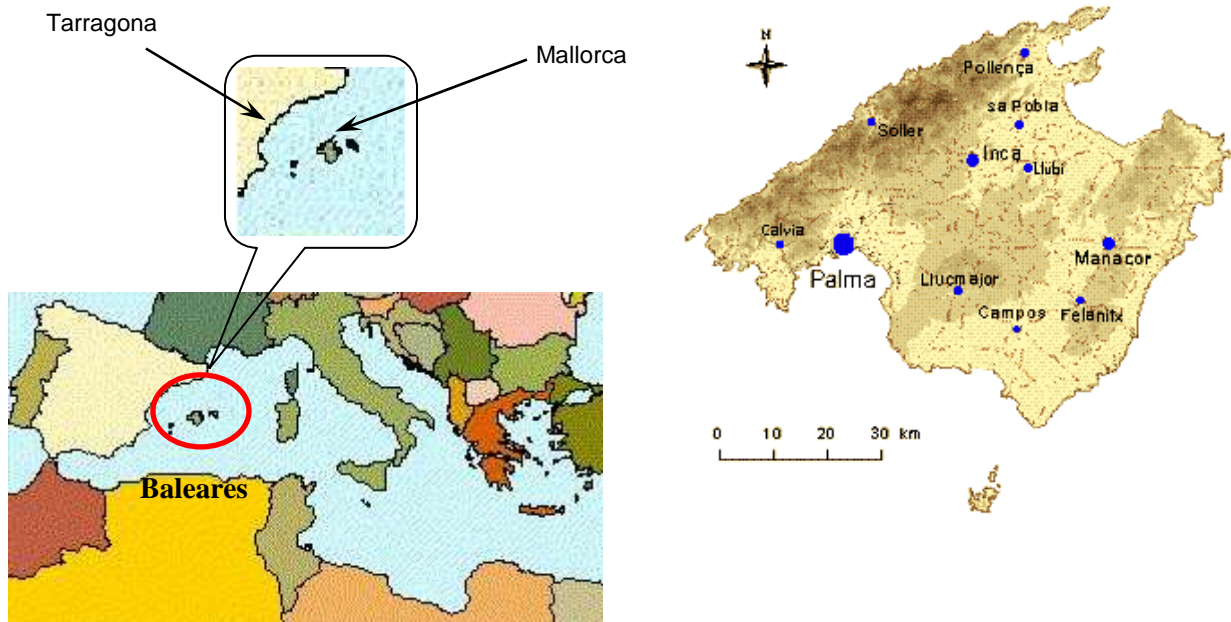


Figura 1. Situación geográfica de las Islas Baleares y mapa de la Isla de Mallorca.

El clima es típicamente mediterráneo, aunque con algunos matices debidos al relieve, que determinan un aumento de la aridez de norte a sur.

La región mediterránea se caracteriza por [PHIB, 2001]:

- a) Un grave desequilibrio en la distribución del agua, tanto por la habitual sequía de los meses de verano, como por la irregularidad y escasez de precipitaciones

durante el resto del año (el 60% de las precipitaciones se producen entre octubre y enero, mientras que sólo un 8% en verano). La precipitación media anual es de 625 mm en la isla de Mallorca, siendo Calvià (419 mm) y Palma (450 mm) de los municipios más secos.

- b) Altas temperaturas (17.5 °C de promedio anual, siendo el mes más frío enero con 11 °C y el más cálido agosto con 24°C).
- c) Alta tasa de evaporación (cercana al 85%).

Además, con cierta frecuencia se dan períodos de sequía, como el ocurrido entre 1988 y 1990, en los que la precipitación anual puede ser inferior al 50% de la media.

En la Tabla 1 se resumen los datos de población (residente, estacional y total), superficie, densidad de población y precipitación media de las Islas Baleares (datos actualizados a 1 de enero de 2004. Fuentes: Instituto Nacional de Estadística; Pla Hidrològic de les Illes Balears, 2001).

Tabla 1. Datos geo-demográficos de las Islas Baleares.

	Mallorca	Menorca	Ibiza	Formentera	Otras	Total
Extensión (km ²)	3.640	702	541	82	49	5.014
% territorio	72'60	14'00	10'79	1'64	0'97	100'00
km costa	554'7	285'7	210'1	69'0	119'4	1.238'9
Nº municipios	53	8	5	1	-	67
Precipitación (mm/año)	625	600	460	435	350	2.470
Población residente	758.852	82.872	106.220	7.131	-	955.045
Población estacional	842.590	97.088	153.983	13.791	-	1.107.452
Población total	1.601.442	179.960	260.203	20.922	-	2.062.527
Densidad (hab/km ²)	440	256	481	255	-	411

Como puede observarse, la población turística estacional es igual o superior a la residente, dando lugar a una alta densidad de población. Todo ello implica que las estaciones de captación, tratamiento, depuración y potabilización de aguas, además de otros servicios (recogida y eliminación de residuos, etc.) deben dimensionarse teniendo en cuenta esta población estacional, que además coincide con la época de menor precipitación (mayo – septiembre).

La gran expansión del fenómeno turístico acaecida durante las décadas de los 60 y 70 produjo un espectacular incremento de la población. En la Comunidad de Baleares, este aumento de población fue del 67% durante el periodo 1960-1991, mientras que a nivel estatal el porcentaje fue del 27%. En el periodo 1981-1991 las tasas de crecimiento se redujeron tanto en Baleares como en el resto de España, aunque en Baleares continuaron siendo superiores al doble de la media del Estado. Y así, en Baleares la demanda de agua va creciendo anualmente en un porcentaje próximo al 20 %, mientras que la población sólo lo hace un 8% [PHIB, 2001].

Los recursos hídricos naturales totales de Baleares se han evaluado en unos 562 hm³/año, de los cuales 442 son subterráneos y 120 superficiales (donde se incluyen 10 hm³/año correspondientes a 2 embalses que abastecen a la ciudad de Palma). No obstante, la parte de estos recursos que es utilizable es sensiblemente menor. Se estima que pueden extraerse de los acuíferos, sin provocar problemas de sobreexplotación, únicamente 290 hm³/año. Una de las principales diferencias de la hidrología balear respecto de las cuencas peninsulares reside en que, en las islas, el agua subterránea es prácticamente el único recurso hídrico natural disponible. La sobreexplotación de ciertos acuíferos, la intrusión marina en otros, la contaminación difusa derivada de prácticas agrícolas inadecuadas..., son realidades instaladas desde hace años, y que cuestionan, en consecuencia, el aprovechamiento sostenible de este recurso. Por otro lado, la demanda para el año 2002 se estableció en 312 hm³, distribuidos según se indica en la Tabla 2 [PHIB, 2001].

Tabla 2. Resumen de la demanda de agua potable (hm³) en las Islas Baleares para el año 2002.

	Mallorca	Menorca	Ibiza	Formentera	Total
Agrícola	154.0 (62%)	16.2	19.2	0.04	189.4 (60.8%)
Urbana	90.0 (36%)	9.0	13.3	1.40	113.7 (36.5%)
Industrial	3.5 (1.4%)	0.54	0.07	-	4.1 (1.3%)
Campos de golf	3.9 (1.6%)	0.12	0.36	-	4.4 (1.4%)
Total	251.4 (81%)	25.9 (8%)	32.9 (10.5%)	1.44 (0.5%)	312.0

Como podemos observar, el consumo del año 2002 fue prácticamente igual al de los recursos disponibles; en esta frágil situación cualquier reducción de las reservas conduce a situaciones de escasez y deterioro de los recursos naturales de agua. Para el futuro inmediato (año 2012) se estima que las demandas urbana y para riego de campos de golf

aumentarán en un 11% y un 66% respectivamente, mientras que las agrícolas e industriales se mantendrán estables.

La situación descrita para Baleares se puede extender a otras muchas zonas de España y del Planeta (con muchos ejemplos de escasez más acuciante). Si a ello le añadimos las previsiones de aumento de la demanda de agua, especialmente en zonas turísticas, que llevan implícita una sobredemanda de recursos hídricos durante los meses en que éstos son más escasos, se explica perfectamente el creciente interés en la mejora de la gestión del agua que ha tenido lugar en los últimos años. Esta gestión debe tener carácter integral, y puede incluir:

- desalación de agua de mar o salobre;
- reducción del consumo por parte de la población, mediante campañas de concienciación;
- introducción de elementos y aparatos que contribuyen a disminuir el consumo de agua;
- instalación de contadores individuales;
- adaptación de la calidad del agua al uso que se le va a dar;
- reutilización de aguas residuales depuradas, para muy diversos usos.

Todas estas intervenciones son adecuadas, y sólo una correcta combinación de las mismas permitirá un óptimo aprovechamiento de los recursos hídricos existentes.

En este sentido, una de las alternativas más recientes y que está siendo objeto directo de muchos proyectos es la **reutilización de aguas grises**. Como países pioneros en cuanto a la reutilización de aguas grises destacan: EUA (California, Arizona, Texas, Florida), Australia, Japón, Reino Unido, Francia, Alemania, Israel, Arabia Saudí, Jordania, Chipre y recientemente España [Al-Jayyousi, 2003; Lazarova, 2003]. La mayoría de estos estados presentan el denominador común de un clima seco con pocas e irregulares lluvias, aunque hay excepciones (Reino Unido, Francia, Alemania, Japón), lo cual nos indica que el interés por este tipo de proyectos no sólo viene determinado por la escasez de agua del entorno inmediato, sino que también la propia optimización de la gestión de recursos es suficientemente motivadora.

En los últimos 15 años, en la Comunidad Autónoma de las Islas Baleares (CAIB), se han tomado importantes medidas para responder a la demanda de agua y poder mantener el ritmo de crecimiento turístico. Así, la Ley 11/1989, de 22 de diciembre, creó la Junta de Aguas, *“Entidad Autónoma de carácter administrativo cuya finalidad institucional es el ejercicio de todas las competencias que la CAIB tenga asumidas en materia de aguas...”*.

Cabe mencionar la primera actuación importante de la Junta de Aguas, el Real Decreto-Ley 3/1992, de 22 mayo (BOE núm. 127, 27/05/92), por el que

“se adoptan medidas urgentes para reparar los efectos producidos por la sequía [...] en la zona del entorno de la bahía de Palma de Mallorca”.

Como consecuencia de este Real Decreto-Ley, se procedió a la ejecución de las obras para la conducción de aguas desde el acuífero de “Sa Marineta” (Llubí) (ver Figura 1) hasta la zona del entorno de la bahía de Palma de Mallorca y, en preparación, quedó:

- La construcción de la planta desaladora de la bahía de Palma, y
- La conducción de agua desde “Sa Costera-Sóller” (6 hm³/año) a la misma zona (ver Figura 1).

Posteriormente, y en espera de la entrada en funcionamiento de la desaladora, el Real Decreto-Ley 9/1994, de 5 agosto (BOE núm. 189, 09/08/94) definió que la solución, aunque naturalmente limitada en el tiempo (tanto por razones medioambientales como por el elevado coste), que mejor respondía a los requisitos de factibilidad y de garantía respecto a la cantidad y la calidad de los caudales necesarios, era la importación por vía marítima de aguas procedentes de los sistemas del delta del Ebro -Tarragona- (ver Figura 1). El volumen máximo anual se estableció en 10 hm³, con el límite máximo de 35000 m³ día⁻¹.

Finalmente, la planta desaladora empezó a funcionar en julio de 1999, con una producción inicial de 42000 m³ día⁻¹ y un caudal de rechazo de 51000 m³ día⁻¹. En estas condiciones, el agua tratada tiene una salinidad de 400 mg l⁻¹, que, mezclada –con agua procedente de los embalses y del acuífero de Sa Marineta- y potabilizada adecuadamente, es distribuida a los consumidores. Después de diversas modificaciones y ampliaciones, la producción de la desaladora es del orden de 63000 m³ día⁻¹. Evidentemente, en los años de mayor pluviosidad la desaladora interrumpe o disminuye su producción. Por citar un ejemplo, durante el año 2002 estuvo funcionado sólo 6 meses. La desalación, como es sabido, tiene un importante coste energético y económico.

Cabe mencionar, no obstante, que aun estando en un entorno de recursos escasos, las pérdidas de agua en la red de distribución son todavía hoy importantes, y que es objetivo de la Junta de Aguas reducirlas al máximo [PHIB, 2001].

Ese mismo año, por el Decreto 9/1994, de 13 de enero (BOCAIB núm. 15, 03/02/94) se había creado el IBAGUA (Instituto Balear del Agua), que tiene como finalidad *“el estudio, proyecto, construcción y explotación de obras de captación, tratamiento –incluida la potabilización–, regulación de la distribución del agua, y la conservación y mejora de cauces [...] y, en general, cuantas actividades sean propias de la gestión del agua y aprovechamientos hidráulicos”*.

Por otro lado, también se decidió el saneamiento integral de las aguas residuales producidas en las islas. El Real Decreto-Ley, de 28 de diciembre de 1995, nº 11/1995 (BOE núm. 312, 30/12/95) establece que todas las aglomeraciones urbanas de más de 15.000 habitantes equivalentes deberán disponer de un sistema de tratamiento secundario de aguas residuales. Para ello, mediante el Decreto 27/1989, de 9 de marzo (BOCAIB núm. 40, 01/04/89) se había creado el IBASAN (Instituto Balear de Saneamiento), empresa pública que tiene por objeto promover, construir, gestionar, explotar y mantener estaciones depuradoras de aguas residuales. La isla de Mallorca cuenta actualmente con 75 estaciones depuradoras de aguas residuales, 21 de las cuales son de gestión municipal y el resto están gestionadas por el IBASAN.

Meses más tarde, la persistente sequía obligó a la aprobación de la Ley 15 enero 1996, núm. 9/1996 (BOE núm. 15, 17/01/96), por la que se adoptaron *“medidas extraordinarias, excepcionales y urgentes”* para paliar los efectos de una sequía que venía afectando a gran parte de España desde 1991, especialmente a sus regiones meridionales, centrales y archipiélagos, con precipitaciones anuales muy inferiores a las normales, lo cual generó *“extremos de inusitada gravedad”*. Esta ley y anteriores, junto con los decretos que de ellas se han derivado, ponen en evidencia la escasez de recursos hídricos en España y la necesidad de una adecuada gestión de los mismos.

Por último, y mediante el Real Decreto 378/2001 (BOE núm. 96, 21/04/01), en abril de 2001 se aprobó el *“Plan Hidrológico de las Islas Baleares”*, cuyos principales referentes son:

- El artículo 45 de la Constitución, que recoge *“el derecho de todos a disfrutar de un medio ambiente adecuado, así como el deber de conservarlo y, paralelamente, la obligación de los poderes públicos de velar por la utilización racional de todos los recursos naturales, con el fin de proteger y mejorar la calidad de vida y defender y restaurar el medio ambiente, apoyándose en la indispensable solidaridad colectiva”*.

- Los objetivos generales de la planificación hidrológica que señala la Ley de Aguas (Real Decreto-Ley 1/2001 de 20 de julio, BOE núm. 176, 12/07/2001): “*conseguir la mejor satisfacción de las demandas de agua y equilibrar y armonizar el desarrollo regional, incrementando las disponibilidades del recurso, protegiendo su calidad, economizando su utilización y racionalizando sus usos en armonía con el medio ambiente y los otros recursos naturales*”.

Según dicho Plan, las características de insularidad, escasez de recursos hídricos y predominio de la actividad turística de las Baleares, obligan a destacar, como prioritarios, los siguientes objetivos:

- *Asegurar la cantidad y calidad de agua suministrada a la población. Se establece como orden de prioridad: abastecer la población, regadíos y usos agrarios, usos industriales, usos recreativos, recarga artificial y otros.*

- *Impedir que se produzcan ahogos en el desarrollo de cualquier actividad sectorial por limitaciones derivadas de la insuficiencia de recursos.*

- *Fomentar el ahorro en el consumo de agua y penalizar el abuso.*

- *Asegurar la protección de recursos hídricos naturales de buena calidad.*

- **Reutilizar al máximo las aguas residuales**, dentro de los límites económicos razonables.

- *Ordenar y racionalizar la explotación de los sistemas hidráulicos.*

- *Definir las normas de actuación para prevenir y minimizar los daños causados por sequías y/o inundaciones.*

- *Definir las normas de actuación necesarias para la conservación del medio ambiente y los recursos naturales.*

Agrupando objetivos, podemos afirmar que una directriz importante del Plan Hidrológico de las Islas Baleares es la **conservación del agua**, y ciertamente, la **reutilización del agua**, junto con campañas de concienciación sobre el consumo responsable del agua (Figura 2), constituye una de las estrategias más adecuadas.

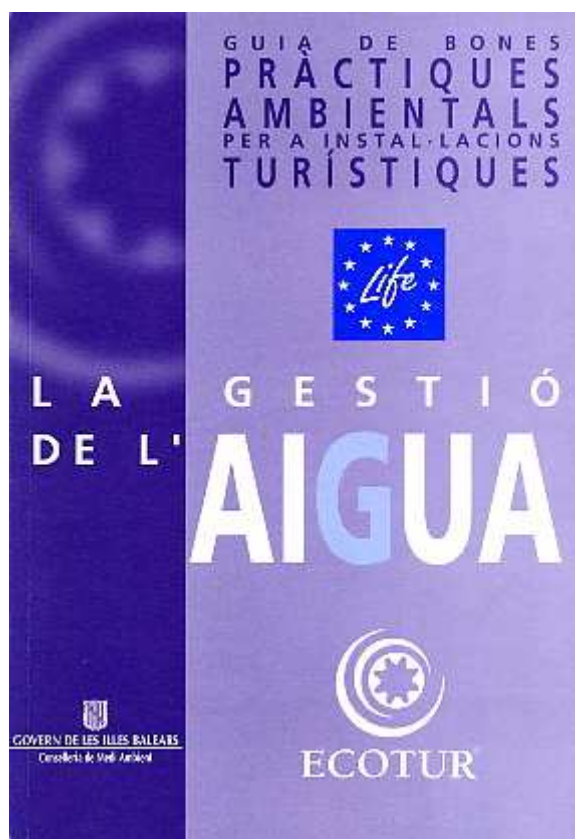


Figura 2. Portadas de algunos de los folletos y guías para la conservación del agua editadas por la Administración.

3.- Reutilización de aguas grises.

3.1. Definición.

El agua gris puede definirse como el agua residual doméstica de origen no fecal. Por tanto, puede incluir el agua procedente de duchas, lavabos, bidés, cocinas, lavadoras, lavavajillas, etc., y excluye el agua procedente de la descarga de los sanitarios y urinarios

[Jeppesen, 1996; Christova-Boal, 1996; Neal, 1996; Nolde, 1999; Jefferson, 1999; Casanova, 2001; Eriksson, 2002; Ottoson, 2003; Al-Jayyousi, 2003; Lazarova, 2003].

3.2. El agua gris como alternativa de reutilización de aguas residuales.

En la Figura 3 se muestra un esquema del uso y tratamiento habitual que sigue el agua urbana. Como puede verse, el agua residual doméstica (se excluye la industrial), según la procedencia, puede ser agua gris (procedente de la ducha, lavabo, cocina y lavadoras) o agua fecal (la procedente de los sanitarios). Ambos efluentes son recogidos conjuntamente y transportados (normalmente a larga distancia) a la estación depuradora de aguas residuales (EDAR) (Figura 3.a).

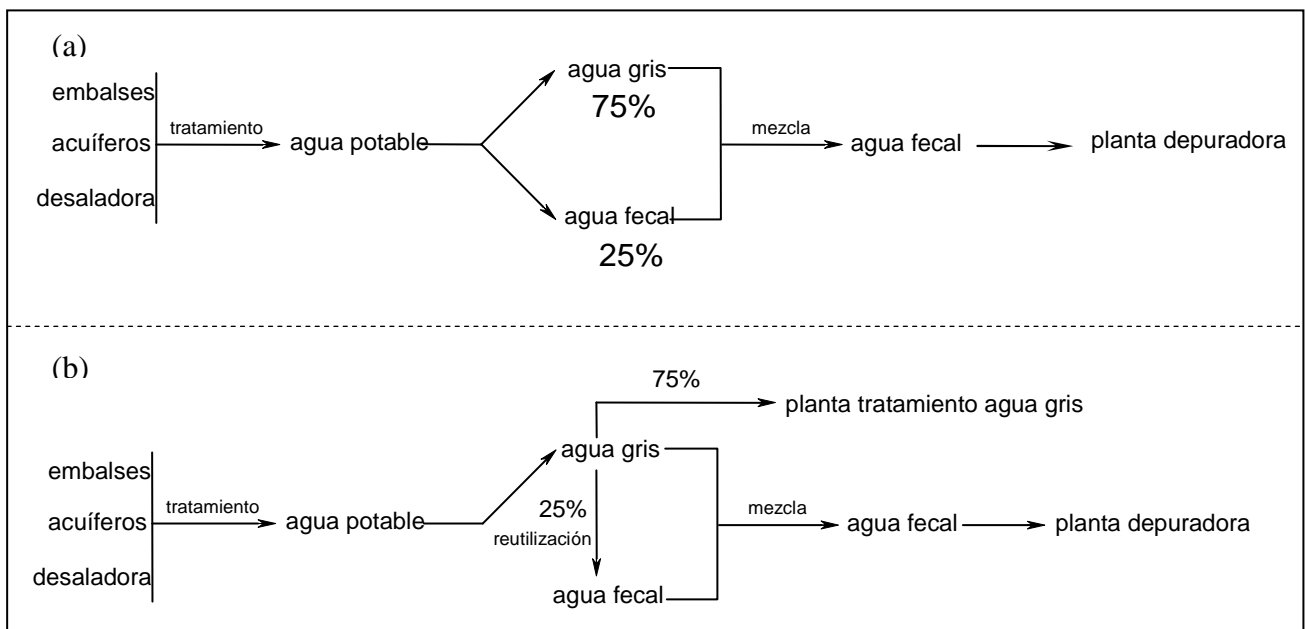


Figura 3. Esquema del uso y tratamiento del agua en medios urbanos: (a) sistema habitual; (b) sistema alternativo propuesto.

El agua gris y el agua fecal, por su procedencia, tienen una composición muy diferente (el agua gris, en general, presenta contenidos de materia orgánica mucho menores), y por tanto los tratamientos y posibilidades de reutilización son también distintos [Eriksson, 2002]. La depuración del agua gris es mucho más sencilla que la del agua fecal [Neal, 1996; Nolde, 1999; Gunther, 2000; Diaper, 2001; Otterpohl, 2002]. Por ello, se han propuesto diversas estrategias basadas en la captación separada del agua gris, tratamiento y posterior reutilización. Entre ellas destacan los sistemas internos, en los que la reutilización tiene lugar en el mismo edificio en que se ha generado el agua gris, evitando así los costes asociados al transporte [Lazarova, 2003]. En estos casos el agua gris suele ser reutilizada para la descarga de las cisternas de los váteres; el sobrante se puede mezclar con el agua fecal o, alternativamente, se puede someter a tratamientos de depuración relativamente sencillos y reutilizarse para otros usos. Un inconveniente de este tipo de sistemas es la necesidad de una doble red de tuberías para recoger ambos efluentes residuales separadamente, lo que, para un edificio de nueva construcción, supone un incremento del orden de un 5% en el presupuesto de fontanería.

En la Figura 3.b se puede ver que, con un sistema alternativo de reutilización de agua gris para la descarga de inodoros, se puede ahorrar en torno a un 25% de agua potable, dependiendo del tipo de instalación [Karpiscak, 1990; Jeppesen, 1996; Christova-Boal, 1996; Bingley, 1996; Stone, 1996; Surendran, 1998; Jefferson, 1999; Diaper, 2001; Smith, 2001; Eriksson, 2002; Al-Jayyousi, 2003; Lazarova, 2003]. Este ahorro presenta un doble beneficio, puesto que además de la reducción en el consumo de agua potable, también se reducen los caudales que llegan a la planta depuradora (con el consecuente ahorro de energía y productos químicos usados en el tratamiento).

Aunque la reutilización de las aguas residuales cuenta con una larga historia, la de las aguas grises se encuentra actualmente en sus inicios, y urge una mayor información acerca de sus características, composición y comportamiento para poder evaluar las posibilidades de su reutilización y sus riesgos [Casanova, 2001; Eriksson, 2002; Higgins, 2002; Lu, 2003].

3.2.1. Aspectos técnico-sanitarios.

Posiblemente sean los factores más importantes: un buen diseño y funcionamiento que permita asegurar la calidad higiénica y sanitaria del agua reciclada.

El agua gris, a pesar de no tener contribución fecal, no se puede considerar como un producto inocuo, ni desde el punto de vista químico ni microbiológico [Jefferson, 1999; Lazarova, 2003].

Por ello, estudios acerca de la calidad higiénico-sanitaria del producto tratado son cruciales

[Fittschen, 1997].

En cuanto a los requisitos de las instalaciones básicamente consisten en evitar cualquier tipo de contacto del agua gris con el circuito de agua potable [Bingley, 1996], identificar con un color distinto la red de agua gris, y señalar debidamente los depósitos, indicando la no potabilidad de esa agua [Eriksson, 2002].

Se consideran grupos de riesgo el personal encargado del mantenimiento de estos sistemas, los niños y los ancianos. También se considera que corren más riesgo los usuarios visitantes u ocasionales que los habituales [Christova-Boal, 1996].

3.2.2. Contaminación microbiológica.

Existen numerosos problemas relacionados con la reutilización de aguas grises sin tratar. Éstos principalmente son debidos a la posibilidad de transmisión de enfermedades por la exposición a microorganismos presentes en los caudales a reutilizar. De hecho, se considera que el mayor riesgo que lleva asociado la reutilización del agua gris es de tipo microbiológico [Rose, 1991; Jeppesen, 1996; Stone, 1996; Christova-Boal, 1996; Gregory, 1995; Surendran, 1998; Jefferson, 1999; Casanova, 2001; Eriksson, 2002; Al-Jayyousi, 2003; Ottoson, 2003; Lazarova, 2003]. Éste es debido fundamentalmente a virus, bacterias y protozoos. Los virus son considerados más peligrosos que las bacterias porque un número 10^5 veces inferior es suficiente para causar la infección. No obstante, su eventual presencia es de procedencia humana (personas infectadas); por eso se afirma que cuanto mayor es la población involucrada en un proyecto de reutilización, mayor es la probabilidad de presencia de virus [Ottoson, 2003].

La reutilización de las aguas grises implica un cierto riesgo de dispersión de los microorganismos en ella presentes al ambiente terrestre o aéreo (en forma de aerosol) [Jeppesen, 1996; Christova-Boal, 1996; Eriksson, 2002]. Dixon y colaboradores [Dixon, 1999a] relacionaron la contaminación microbiológica con los riesgos sanitarios basándose en la identificación de las bacterias potencialmente presentes en agua gris, su peligrosidad y posibilidades de exposición y contacto con humanos, llegando a las siguientes conclusiones:

- Existe un elevado número de microorganismos patógenos potencialmente presentes en agua gris.

- La incidencia de las enfermedades depende sobretodo de la concentración de los microorganismos patógenos. Otros factores importantes son el grado de exposición y la edad y salud de los individuos expuestos.

- El riesgo es distinto dependiendo del tipo de microorganismo. Por ejemplo, la dosis necesaria para causar enfermedad es muy inferior para un virus que para una bacteria.

- Las guías de reutilización deben proponer límites basados en el uso final del agua gris reciclada, pues es en ese punto en el que existe mayor riesgo.

En cualquier caso, siempre se recomienda una adecuada desinfección residual como etapa final de tratamiento antes de cualquier reutilización, con el objeto de evitar/minimizar los riesgos de tipo microbiológico [Christova-Boal, 1996; Jeppesen, 1996; Dixon, 1999a; Eriksson, 2002].

En general, los riesgos microbiológicos se minimizan mediante procesos de desinfección, pero en ese caso también deben investigarse las consecuencias de la liberación de desinfectantes y sus subproductos al ambiente [Marecos do Monte, 1996]. También debe tenerse en cuenta el riesgo de contaminación de acuíferos, que posteriormente pueden ser utilizados para obtener agua potable.

3.2.3. Contaminación físico-química.

Otra cuestión es la contaminación por suciedad o distintos productos químicos de las aguas grises a reutilizar. En caso de reutilización como aguas de riego, los contaminantes pueden permanecer en el suelo, llegar a los acuíferos o ser absorbidos por las plantas. Por ejemplo, un exceso de detergentes puede dañar las plantas debido a una excesiva concentración de metales como el Na en el agua [Christova-Boal, 1996]. Los riesgos químicos suelen estar, por tanto, asociados a compuestos procedentes de los productos de limpieza o higiene. Con un mucho menor impacto, también se ha descrito la presencia de metales pesados (Fe, Cu o Zn) procedentes de la degradación de tuberías y otros elementos del sistema que están en contacto con el agua gris. Es por ello que se ha recomendado el uso de tuberías y depósitos de PVC [Christova-Boal, 1996; Bingley, 1996].

En caso de que los contaminantes estén formando una fase sólida, además de los procesos de contaminación, también deben tenerse en cuenta los inconvenientes técnicos derivados de la presencia de partículas sólidas, como la obstrucción de filtros, bombas, tuberías y otros elementos del circuito) [Eriksson, 2002]. Se ha descrito que partículas de tamaño inferior al poro del filtro se van adhiriendo al mismo, disminuyendo el tamaño del poro y llegando a obstruirlo [Adin, 1998].

En cualquier caso, la contaminación físico-química supone un riesgo menor y es menos peligrosa que la microbiológica [Gregopry, 1996; Surendran, 1998].

3.2.4. Otros aspectos.

De la bibliografía consultada se puede deducir que, para desarrollar un proyecto de regeneración y reutilización de aguas grises deberán tenerse en cuenta, además de la seguridad higiénica y sanitaria y un buen control técnico, otros aspectos, como los siguientes [Crook, 1996; Surendran, 1998; Higgins, 2002; Lu, 2003; Al-Jayyousi, 2003].

a) Medioambientales: el medio ambiente no debe verse perjudicado. Para ello debe controlarse la calidad del efluente, evaluar el impacto ambiental y compararlo con el de otras alternativas.

b) Estéticos: asociados a la aceptación por parte de los usuarios; su aspecto debe ser tal que no provoque un rechazo por su parte. Se ha propuesto la adición de colorantes con el fin de mejorar su aspecto y además diferenciarla de la potable [Christova-Boal, 1996].

c) Legales: los proyectos de reutilización de aguas –grises- deberían ser fomentados desde la Administración, que además de dotar de las infraestructuras necesarias deberá dictar las normativas de instalación y mantenimiento.

d) Económicos: es importante que el agua reciclada tenga un precio final competitivo. Se puede conseguir simplificando los sistemas (sin comprometer los aspectos sanitarios), reciclando y reutilizando el agua en el mismo lugar en el que se produce (para evitar los gastos asociados al transporte) y gravando la utilización de agua potable para usos que no requieran tan elevada calidad.

e) Sociales: es bien sabido que el éxito o fracaso de cualquier iniciativa de reciclaje de agua depende de su aceptación social, tanto o más que del sistema propiamente dicho. Los proyectos son inviables sin contar con la aceptación de los usuarios, además de no comprometer la salud pública. Se ha descrito que el grado de aceptación se ve potenciado con la información que reciben los usuarios.

Para evaluar este grado de aceptación, previamente o durante el estudio, se recomienda encuestar a los usuarios, previa explicación del proyecto que se está llevando a cabo, el tipo de tratamiento y las condiciones de control de seguridad y calidad. Es común la demanda de más información por parte de los usuarios, sobretodo en lo relacionado con la descripción del sistema y las garantías de seguridad. La mayoría de los encuestados (80%) en diversos estudios muestran su preocupación por la calidad del agua gris reciclada (incluyendo microorganismos). No obstante, más del 90% desean y esperan un incremento en la reutilización de aguas residuales depuradas para el futuro, aún siendo conscientes de los posibles efectos del agua reciclada en la salud pública y en el ambiente [Neal, 1996; Fittschen, 1997; Higgins, 2002].

En cuanto a la redacción de las encuestas, es importante que tanto la introducción como las cuestiones estén muy claras y se facilite la respuesta de todos los apartados sin influir en ninguno. A la hora de evaluar los resultados obtenidos también debe considerarse el tipo de usuario; por ejemplo, si son voluntarios o no, debido a que puede haber una mejor o peor predisposición con respecto al programa que puede alterar las conclusiones obtenidas [Fittschen, 1997; Surendran, 1998; Higgins, 2002].

Por último, algunos autores han destacado que estos sistemas y programas de reutilización, además de tener, en general, una alta aceptación por parte de los usuarios, pueden suponer una importante experiencia educativa. En este sentido, Fittschen y Niemczynowicz llevaron a cabo una experiencia de reutilización de aguas grises en una urbanización de 100 personas (de los cuales 34 eran niños), y observaron una disminución en el consumo de agua y energía no sólo debido al sistema de reutilización, sino también a una mayor concienciación por parte de los usuarios [Fittschen, 1997].

3.3. Sistemas de tratamiento y reutilización de aguas grises.

La reutilización de las aguas grises no se ha limitado a grandes proyectos, costosos y que requieren una gran vigilancia y mantenimiento. También se han desarrollado proyectos en pequeñas comunidades que, consecuentemente, reutilizan unos menores caudales absolutos [Gray, 2003]. Se han publicado experiencias de familias (o grupos de familias) que han reutilizado las aguas grises en sus propios hogares. De hecho, es sabido que los sistemas descentralizados de reutilización de aguas grises ofrecen más oportunidades para optimizar las posibilidades de reciclaje. Además, en estos casos el usuario del sistema es a la vez el propietario y por tanto el principal interesado en que se funcione en óptimas condiciones [Neal, 1996].

3.3.1. Sistemas de tratamiento.

Son muchas las posibilidades de tratamiento de las aguas grises; tantas como para las aguas residuales, o incluso más, puesto que para las grises se han diseñado sistemas a pequeña escala que no se usan con otros tipos de aguas residuales. En la Figura 5 se agrupan los tratamientos más utilizados para aguas grises.

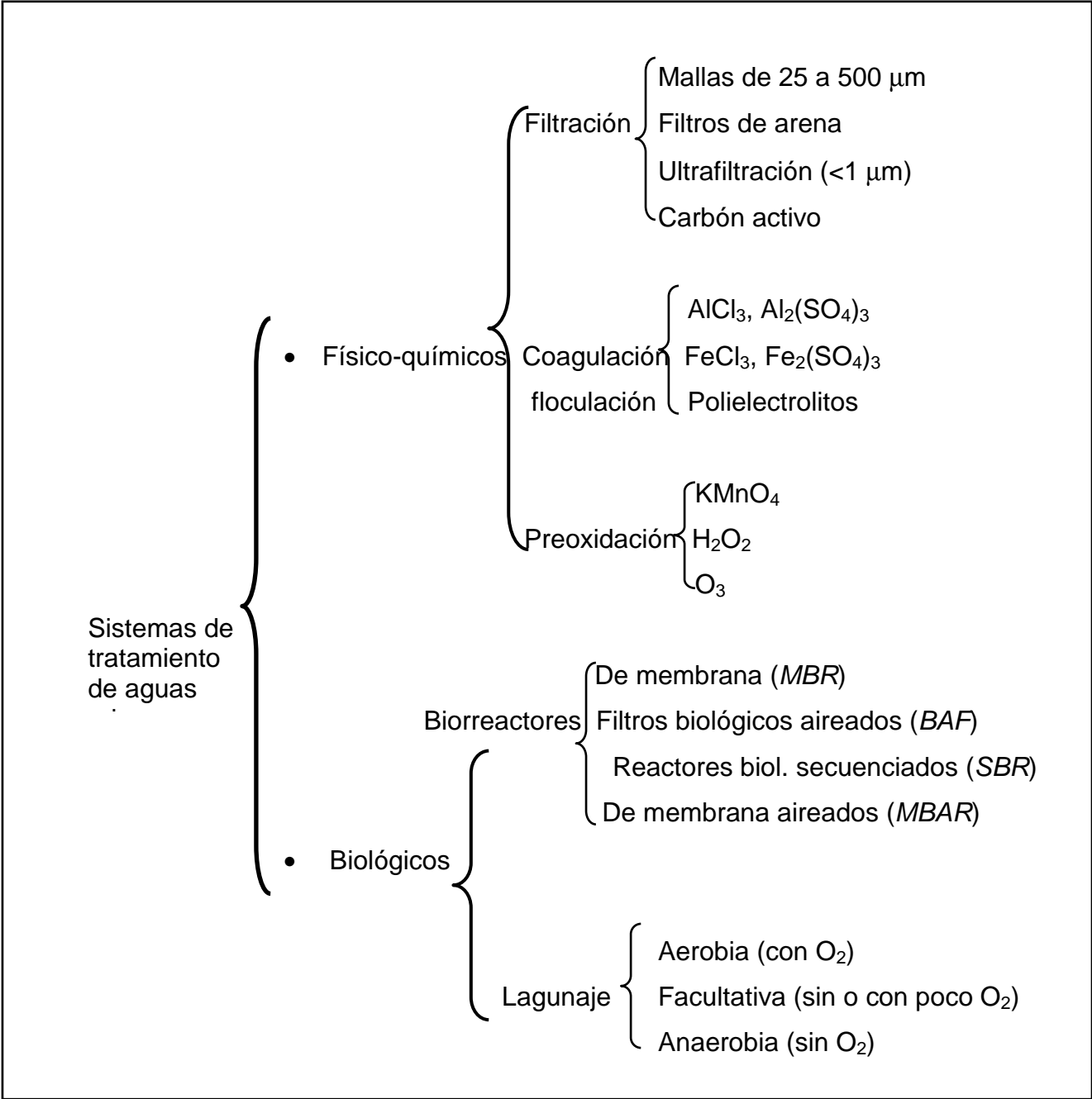


Figura 4. Sistemas de tratamiento de aguas grises.

En general, se pueden distinguir tratamientos físico-químicos y tratamientos biológicos, que también pueden combinarse entre sí. La mayoría de los sistemas descritos incluyen como primera etapa una filtración simple para eliminar los materiales de mayor tamaño (pelos, etc.). Esta filtración se suele llevar a cabo con filtros de arena o con mallas de tela u otro material de hasta 0.5 mm de luz.

Los sistemas de tratamiento más simples y usados consisten en una filtración simple seguida de una desinfección (normalmente con derivados del cloro, aplicado en forma de pastillas o mediante dosificación líquida) [Al-Jayyousi, 2003]. Este tipo de sistemas pueden tener fallos puntuales en la desinfección, debido a entradas especialmente cargadas de contaminantes. Esta gran variabilidad en la composición de las aguas grises supone una dificultad añadida al tratamiento [Jefferson, 1999].

Evidentemente, se han utilizado sistemas de filtración más complejos, puesto que la filtración simple no es barrera suficiente para los sólidos en suspensión y el filtrado es turbio. Se ha propuesto la ultrafiltración (UF) a través de membranas de 0.45 μm (o incluso de poro inferior), que sí retiene los sólidos en suspensión, además de microorganismos. No obstante, no se eliminan los nutrientes en disolución y el agua queda expuesta a una muy probable recontaminación; por ello se recomienda una posterior desinfección residual. Entre los inconvenientes de la ultrafiltración cabe mencionar el consumo de energía y que, en caso de tiempos de residencia prolongados, se alcanzan condiciones anaerobias que favorecen la formación de compuestos que se adhieren a las membranas y obstruyen los poros [Al-Jayyousi, 2003].

En cuanto a los tratamientos biológicos, son útiles para eliminar los compuestos biodegradables y permiten obtener efluentes de gran calidad, especialmente en términos de turbidez y sólidos en suspensión.

Los tratamientos biológicos más utilizados son los biorreactores y, en menor medida, el lagunaje [Shin, 1998; Mars, 1999; Jefferson, 2000; Gunther, 2000; Jefferson, 2001a; Al-Jayyousi, 2003; Lazarova, 2003]. Dentro de los biorreactores, podemos considerar los biorreactores de membrana (*MBR*), los filtros biológicos aireados (*BAF*), los reactores biológicos secuenciados (*SBR*) y los biorreactores de membrana aireados (*MBAR*). En general, estos biorreactores consisten en dispositivos en los que se ha fijado una determinada flora bacteriana que es la encargada de la degradación de los compuestos orgánicos presentes en el agua. El efluente obtenido suele ser de buena calidad, mejor cuanto más lentamente circula el agua (depende de cada diseño) y, en general, requieren un bajo mantenimiento. No obstante, son sistemas caros, lo

que se traduce en un precio elevado para el agua regenerada (del orden de 3 € m³) [Shin, 1998;

Jefferson, 2000; Lazarova, 2003].

El lagunaje [Terrasa, 1987] consiste en la depuración biológica en estanques de estabilización. En la primera laguna tiene lugar la homogeneización del caudal; le sigue una sedimentación primaria y después un tratamiento de los residuos orgánicos, bien por oxidación bacteriana aeróbica (laguna aerobia), bien por digestión anaeróbica (laguna anaerobia) o bien una combinación de ambos procesos (laguna facultativa). El lagunaje es una opción poco usada, a pesar del menor coste de las instalaciones, del mantenimiento y de proporcionar un efluente de muy buena calidad, debido a que las correspondientes instalaciones requieren de una mayor superficie y los tratamientos son temporalmente más prolongados.

3.3.2. Sistemas de reutilización de aguas grises.

En términos generales, se dice que la calidad del agua reciclada determina las posibilidades de reutilización; es decir, cuanto más depurada más posibilidades. Por otro lado, esa mayor calidad requiere tratamientos más sofisticados y un mayor número de controles para asegurar dicha calidad, además de un mayor coste económico [Higgins, 2002]. No obstante, tal y como propusieron Bingley y colaboradores, cabe hacerse la siguiente reflexión: ¿Por qué mejorar el tratamiento si el posterior uso no lo requiere? La respuesta es simple: se debe adaptar el tratamiento y la instalación al uso concreto que se le quiera dar al agua gris, que vendrá también determinado por el grado de exposición de los usuarios [Bingley, 1996].

Son muchas las propuestas de reutilización de aguas grises [Eriksson, 2002; Higgins, 2002], prácticamente tantas como para aguas residuales depuradas, aprovechando además las ventajas que ofrecen las aguas grises en cuanto a tratamiento. En la Figura 5 se resumen las posibilidades encontradas en la bibliografía.

Una de las opciones más utilizadas es el riego [Christova-Boal, 1996; Bingley, 1996; Stone, 1996; Neal, 1996; Crook, 1996], puesto que no requiere un alto grado de depuración y proporciona atractivos beneficios económicos y medioambientales. Además, el agua gris contiene muchos y buenos nutrientes para las plantas [Jeppesen, 1996; Eriksson, 2002]. En este caso el tratamiento puede ser tan simple como una simple filtración y reutilización directa. Para ello se deben tener en

cuenta varias precauciones, como el modo de riego (deben evitarse salpicaduras y formación de aerosoles que puedan entrar en contacto con las personas [Jeppesen, 1996]) y la posibilidad de transmisión de ciertos microorganismos al ambiente. Dentro de las opciones de riego, se han considerado jardines (públicos y particulares), parques, zonas verdes de campus universitarios, cementerios, centros deportivos, campos de golf y bosques. En algunos casos se ha utilizado también para cultivos, huertos y cultivo de forraje.

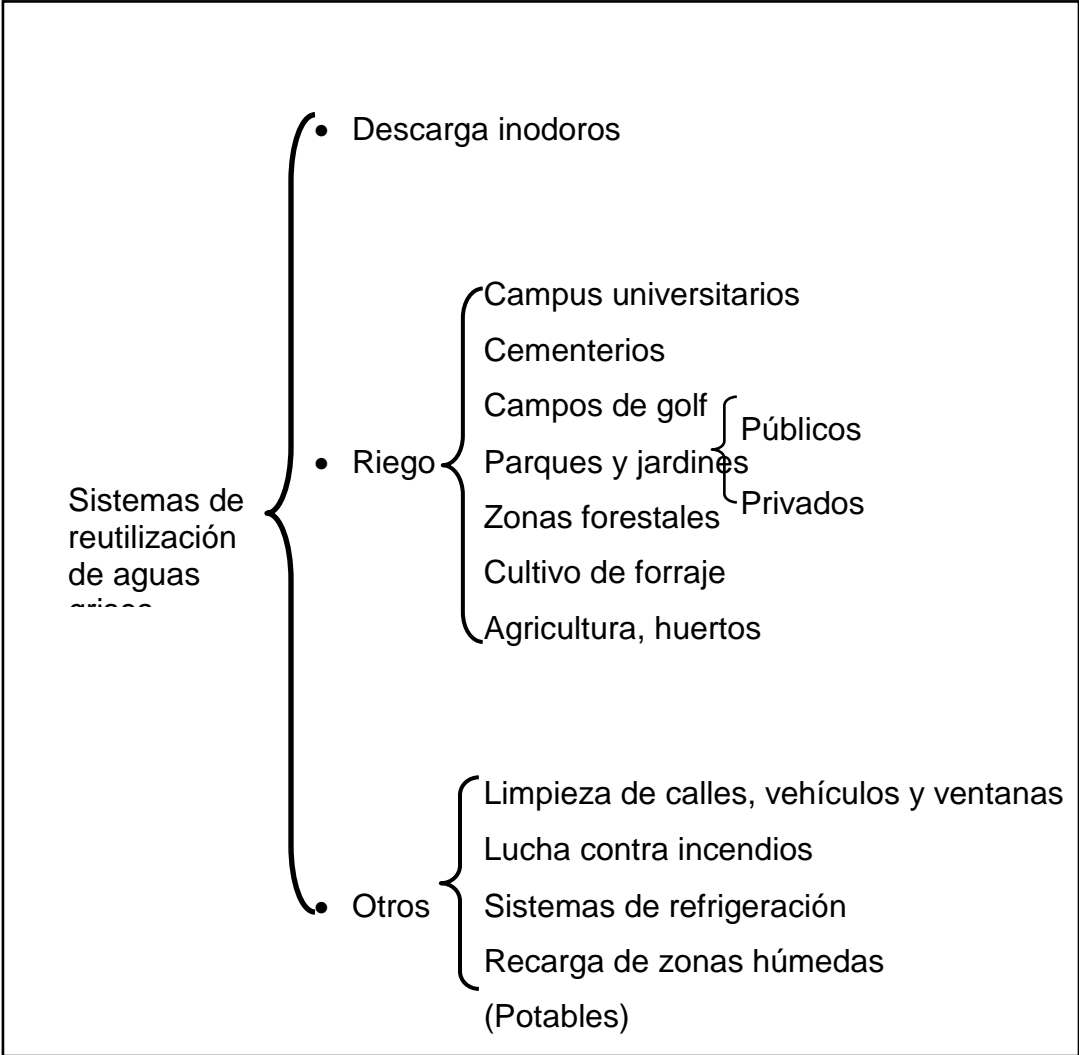


Figura 5. Sistemas de reutilización de aguas grises.

En cuanto a la reutilización de aguas grises para la descarga de inodoros [Jeppesen, 1996, Christova-Boal, 1996; Bingley, 1996; Nolde, 1999; Neal, 1996; Crook, 1996; Fittschen, 1997; Gunther, 2000; Lazarova, 2003], se ha llevado a cabo sin o con un simple tratamiento previo [Jefferson, 1999], siendo el paso fundamental una correcta desinfección para minimizar los riesgos microbiológicos. En cuanto al grado de depuración, para la descarga de inodoros, no es necesario que sea elevado, puesto que el uso no lo requiere y además, el agua gris después de su reutilización

es enviada a la estación depuradora de aguas residuales (EDAR) correspondiente, y por tanto la presencia de este “bucle” en principio no implica ningún impacto sobre el medioambiente. Desde el punto de vista social, la reutilización de aguas grises para la descarga de inodoros es una de las más aceptadas por parte de los usuarios [Lazarova, 2003].

Finalmente, otros destinos propuestos para el agua gris regenerada son: limpieza de vehículos, ventanas y calles, lucha contra incendios, sistemas de refrigeración y recuperación de caudales naturales (ríos, zonas húmedas, etc.) [Gunther, 2000; Monarca, 2000; Eriksson, 2002; Higgins, 2002]. En algunos lugares [Lu, 2003] incluso se propone su utilización para usos potables. En España, la utilización de aguas residuales depuradas para usos potables estuvo prohibida (Ley 29/1985, de 2 de agosto, de Aguas) hasta que en 2003 (Real Decreto 140/2003, de 7 de febrero) se autorizó la distribución de agua de consumo humano independientemente de su origen siempre que cumpliera unas determinadas condiciones (parámetros de calidad).

3.3.3. Control y mantenimiento.

La regeneración y reutilización del agua gris requiere un control y un seguimiento continuos, para poder detectar con antelación los problemas y desviaciones de las condiciones de trabajo adecuadas, y así poder ejecutar las medidas correctivas antes de que los usuarios puedan verse afectados.

El éxito de un sistema de reutilización depende tanto del propio diseño, como de la aceptación social y de un mantenimiento adecuado. En general, estos sistemas no presentan grandes necesidades de mantenimiento. Consisten fundamentalmente en las labores de limpieza de filtros y depósitos, reposición de agentes desinfectantes y otros productos químicos, adición de nutrientes a biorreactores, etc. No obstante, es aconsejable el seguimiento de un programa de vigilancia adecuado para detectar cualquier anomalía en el funcionamiento del sistema. Resumidamente, se recomienda vigilar pérdidas de caudal en depósitos y tuberías, obstrucción de filtros, funcionamiento de motores y dosificadores, conocer las características químicas de los caudales de entrada, así como la presencia, y frecuencia, de picos especialmente cargados en contaminantes (que pueden ejercer una anormalmente elevada demanda de desinfectante), ... [Fittschen, 1997; Diaper, 2001].

El personal encargado del mantenimiento (manipulación y limpieza de filtros y otros elementos) se encuentra sometido a un mayor riesgo de carácter sanitario. Normalmente,

medidas simples de protección (mascarilla y guantes, botas y mono) son suficientes para garantizar la seguridad de las tareas [Christova-Boal, 1996].

3.4. Guías de reutilización de aguas grises.

Son necesarias leyes, normativas, guías y recomendaciones para el tratamiento y reutilización de las aguas grises [OMS, 1989; Stone, 1996; Anderson, 1996; Marecos do Monte, 1996; Gregory, 1996; Crook, 1996; Chang, 1996; Jefferson, 1999; Dixon, 1999a; Otterpohl, 2002]. Actualmente muy pocos países disponen de legislación al respecto. Destacan las iniciativas de California (EUA) y sobre todo del ayuntamiento de Brisbane (Australia), que elaboró una completa guía tras comprobar que el agua gris había sido reutilizada sin control durante años por ganaderos y agricultores [Bingley, 1996; Devine, 1998]. A pesar de estas iniciativas, la heterogeneidad del agua gris (debida a múltiples factores), junto con la escasa información disponible en la actualidad, dificultan la correcta evaluación de los riesgos y posibilidades de reutilización de las aguas grises, lo cual se traduce en una falta de recomendaciones generales.

Según la Organización Mundial de la Salud (OMS), el objetivo de las guías de reutilización es “*desarrollar normas que establezcan los límites y prácticas que minimicen el impacto ambiental sin afectar a los beneficios*”. Estos límites no son valores absolutos para todos los países ni regiones, sino que se han de adaptar y varían con el desarrollo científico, factores geo-económicos y la aceptación social según cultura y costumbres [OMS, 1989; Hespagnol, 1994].

Las guías para la reutilización (no potable) de aguas grises deben tener como principal objetivo la protección de la salud pública, basada generalmente en el control de microorganismos [Crook, 1996]. Estas guías, además de facilitar y promover el uso de agua reciclada, deben establecer, para cada tipo de sistema y uso [Gregory, 1996]:

- la calidad del agua;
- el tipo de tratamiento;
- los parámetros a seguir, frecuencia de las determinaciones, valores guía e intervalos permitidos;
- los criterios de seguridad (mantenimiento y utilización).

Además, las guías deben expresar claramente las prácticas prohibidas y las permitidas; téngase en cuenta que muchos proyectos se limitan a seguir la legislación [Higgins, 2002].

En general, se proponen como parámetros indicadores de la calidad del agua gris: sólidos en suspensión, turbidez, coliformes totales, nitrógeno total, materia orgánica (expresada como DQO, DBO o COT) y, dependiendo del tratamiento de desinfección, cloro residual (al menos 30 min. de tiempo de contacto y concentraciones en el punto de reutilización de $0.5 - 2 \text{ mg Cl}_2 \text{ l}^{-1}$) [Crook, 1996].

El control de microorganismos supone el eje principal del apartado de seguridad de todas las guías de reutilización. Por ejemplo, en California (EUA), el nivel de coliformes totales está limitado a 2.2 por 100 ml en agua reutilizada para la descarga de inodoros, lavanderías y fuentes decorativas. En Florida (EUA), el agua recuperada para la descarga de inodoros y para regadío de parques no debe contener cantidades detectables de coliformes fecales [Crook, 1996]. Por otra parte, la guía de la OMS para la reutilización de agua residual tratada para el riego agrícola y de campos deportivos limita el número de coliformes totales a <1000 por 100 ml [OMS, 1989]. En Australia, en cambio, los valores permitidos de coliformes totales están divididos en 4 niveles, según el uso que se le vaya a dar al agua; por ejemplo, para usos recreativos es <150/100 ml, mientras que para el riego de vegetales es <10/100 ml [Gregory, 1996]. En Alemania, los límites son: coliformes totales <10⁴/100 ml, coliformes fecales <10³/100 ml y *Pseudomonas aeruginosa* <10²/100 ml [Nolde, 1999].

En cuanto a la reutilización para la descarga de inodoros, en general se clasifica como una práctica de alto riesgo de contacto del agua reciclada con humanos, por lo que se deben extremar las precauciones en cuanto a desinfección [Gregory, 1996]. De hecho, la guía más tolerante [OMS, 1989] da un máximo de 10 coliformes totales/100 ml.

4.- Desinfección.

El agua es un medio de contagio directo al vehicular, directa o indirectamente, los agentes productores de enfermedades [Catalán, 1990]. Por ello, la desinfección de las aguas, en el desarrollo de la historia de la humanidad, ha contribuido de forma decisiva a un mayor bienestar del hombre, al aumento de la esperanza de vida y a la mejora general de la salud.

En general, la efectividad de la desinfección, para un tiempo de contacto dado, se suele expresar como la reducción del número de bacterias con el tratamiento. El objetivo de los procesos de desinfección no es la destrucción de todos los microorganismos presentes en el agua, pero sí garantizar la ausencia de todos los gérmenes infecciosos y suprimir el riesgo de contaminación (en cambio, la esterilización sí implica la destrucción o eliminación de todos los microorganismos) [Rodier, 1981].

4.1. Métodos de desinfección.

Existen múltiples formas de conseguir la desinfección del agua. Distinguiremos dos tipos principales: métodos físicos y métodos químicos. A continuación se presentan los más comunes y sus principales ventajas e inconvenientes, llegando a la conclusión final de que el más adecuado, para un sistema de reutilización de aguas grises para la descarga de las cisternas de los inodoros en el mismo edificio donde se han generado, es el hipoclorito de sodio.

En la Figura 6 se resumen los principales métodos utilizados en la desinfección de aguas.

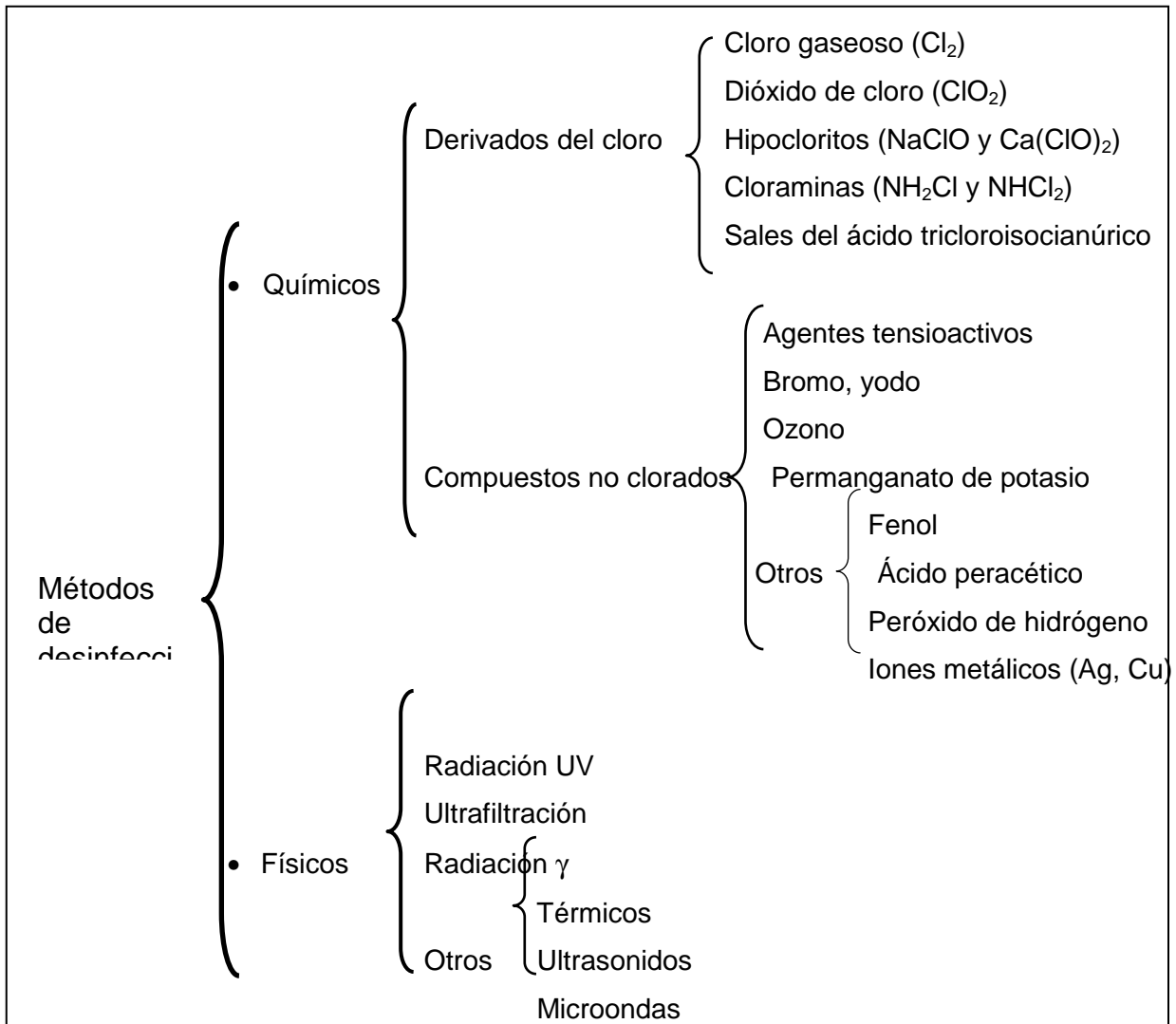


Figura 6. Principales métodos utilizados en la desinfección de aguas.

4.1.1. Métodos físicos.

A continuación se presentan algunos de los métodos físicos de desinfección más comunes [Catalán, 1990; Piedrola, 1990; Metcalf-Eddy, 1995].

a) Radiación UV:

Este método se basa en la irradiación del agua con radiación ultravioleta, generada por una descarga eléctrica a través de vapor de mercurio. Las lámparas pueden o no estar

en contacto con el agua. Las más comunes son las de contacto, y deben estar recubiertas con mangas de cuarzo para evitar el enfriamiento.

La radiación más letal es la de 265 nm de longitud de onda, que se corresponde con el máximo del espectro de absorción de los ácidos nucleicos. La absorción de la radiación inicia una reacción foto-bioquímica que conduce a la destrucción de las células.

Dependiendo de la presión de trabajo, mayor o menor serán el consumo de energía y por tanto la duración de la lámpara. Las más usadas son las de baja presión, que dan una longitud de onda de 254 nm.

La resistencia de los microorganismos a la luz ultravioleta es mucho mayor en el medio acuoso que en el aire seco, por lo que las dosis empleadas en la práctica, de entre 20 y 30 mJ cm⁻², suelen ser mayores que las teóricamente necesarias (medidas experimentalmente en aire seco). Este método presenta una eficacia máxima cuando el agua es clara e incolora; el color, la turbidez y la materia orgánica disminuyen la eficacia, ya que parte de la radiación no llega a las bacterias. Las esporas y los virus requieren tiempos de irradiación mayores que las bacterias. Además, este tratamiento presenta consumos elevados de energía eléctrica y el equipo es caro. En la práctica sólo se usa en industrias envasadoras de bebidas y en determinadas industrias alimentarias.

b) Ultrafiltración:

La ultrafiltración (UF) es capaz de conseguir la eliminación de todos los microorganismos presentes en el agua. La luz del poro de filtración se disminuye progresivamente hasta llegar a un tamaño capaz de retener las bacterias (normalmente 0.45 µm). El proceso es lento y de más difícil aplicación cuanto mayor sea la cantidad de materia en suspensión contenida en el agua, debido a los procesos de obstrucción de los filtros. Además, cuanto menor es el tamaño de poro, mayor debe ser la presión de filtración.

c) Radiación γ :

Los rayos gamma tienen un gran poder de penetración, y se han usado para esterilizar tanto agua potable como residual. Al igual que la mayoría de los desinfectantes químicos, este tratamiento provoca la generación de subproductos, con lo que los caudales así tratados pueden presentar una cierta toxicidad [Thompson, 1999].

d) Otros métodos:

Existen otros métodos físicos para la eliminación de bacterias y otros microorganismos del agua, como por ejemplo tratamientos térmicos e irradiación con microondas o ultrasonidos (de 400 kc/seg; el oído humano no capta frecuencias por encima de 18 kc/seg). Éstos no son aplicables a la desinfección de grandes cantidades de agua debido a su elevadísimo coste.

En general los métodos físicos presentan todos el mismo inconveniente: una vez efectuada la desinfección, no pueden mantener unas condiciones asépticas en el agua, es decir, no proporcionan un poder desinfectante residual, con lo que permanece abierta la posibilidad de una recontaminación después del tratamiento. Además, como se ha indicado, presentan un alto coste, con lo que no son recomendables para el tratamiento de grandes volúmenes de agua. Sin embargo, estos tratamientos son muy útiles para sistemas cerrados, en los que además no interesa alterar las propiedades físico-químicas del agua.

4.1.2. Métodos químicos.

En general, para los sistemas de reutilización de aguas grises sin tratamientos previos de purificación, hay consenso en que el tratamiento de desinfección debe ser anterior a cualquier posibilidad de contacto con humanos. El agua gris debe mantenerse desinfectada durante todo el proceso (transporte, almacenamiento y uso) ya que es rica en nutrientes y materia biodegradable, lo cual constituye un excelente cultivo para una posterior recontaminación.

La eficiencia de la desinfección química del agua depende de varios factores [Metcalf-Eddy, 1995; Neal, 1996], como son la naturaleza de los microorganismos, su concentración, edad y estado; el agente desinfectante empleado y su concentración; las características del agua a tratar (composición, pH, temperatura, etc.) y del tiempo de contacto.

- pH: en condiciones ordinarias, el pH del agua tiene una gran influencia, ya que condiciona la eficacia de la mayoría de desinfectantes.

- Tiempo de contacto: quizás sea una de las variables más importante en el proceso de desinfección. Por lo general, cuanto mayor sea el tiempo de contacto, mayor será la mortandad.

- Temperatura: el aumento de la temperatura da como resultado una mortandad más rápida, aunque éste es un factor que suele intervenir poco, ya que en la práctica la desinfección se realiza a temperatura ambiente.

- Composición del agua: en cuanto a las características químicas, el agua gris puede contener materia que reaccione con el desinfectante, reduciendo su eficacia. Además, la presencia de partículas sólidas en suspensión también reduce la eficacia del desinfectante por procesos de adsorción y al proteger las bacterias atrapadas en las partículas en suspensión, con lo que su destrucción es más difícil.

Hay que tener en cuenta, para el caso de los desinfectantes clorados, la presencia de determinados compuestos orgánicos (por ejemplo compuestos orgánicos insaturados, policíclicos que contienen grupos hidroxilo o compuestos que contienen azufre), que pueden formar organoclorados con un pequeño o nulo potencial bactericida, y que, dependiendo del método de análisis, pueden ser cuantificados como cloro residual y sin embargo, como se ha indicado, no poseer capacidad desinfectante. En consecuencia, puede ocurrir que efluentes que responden a valores próximos de parámetros de calidad (como pueden ser la demanda química de oxígeno –DQO– o el carbono orgánico total –COT–) tengan un comportamiento muy diferente frente al desinfectante, ya que éste viene determinado por la naturaleza de los compuestos, más que por el parámetro que cuantifica un grupo de compuestos [El-Rehaili, 1995].

También se han publicado datos acerca del efecto de los productos de limpieza contenidos en las aguas grises sobre la eficacia de los desinfectantes [Bingley, 1996; Nolde, 1999].

- Edad de los microorganismos: es otra variable relevante, pues está demostrado que cuanto mayor es el tiempo de vida que tiene el cultivo bacteriano, mayor es su resistencia a una misma dosis de desinfectante (necesita más tiempo para lograr la desinfección; este hecho se atribuye a la envoltura de polisacárido que desarrolla el microorganismo a medida que envejece). Por ello, se recomienda efectuar la desinfección cuanto antes en el transcurso de las etapas del tratamiento del agua residual.

A continuación se indican los requisitos que debe cumplir un desinfectante químico ideal [Metcalf-Eddy, 1995]:

- Toxicidad para los microorganismos: debe ser altamente tóxico a niveles muy diluidos y dentro del intervalo de temperatura ambiente.
- Solubilidad: debe ser soluble en agua o tejido celular.
- Estabilidad: la pérdida de la acción germicida con el tiempo debe ser baja.
- No tóxico para las formas más elevadas de vida: debe ser tóxico para los microorganismos y no tóxico para el hombre y otros animales.
- Interacción con materias extrañas: no debe reaccionar con otros compuestos o materia orgánica que no sean las células bacterianas.
- No debe ser corrosivo.
- Debe desodorizar al tiempo que desinfecta.
- Disponibilidad: debe estar disponible en el mercado y a un precio razonable.

Como puede verse, un desinfectante ideal debería poseer una amplia y variada gama de características. Tal compuesto no existe, y para cada caso concreto deberán evaluarse los puntos anteriores para decidir cuál es el más adecuado.

Los desinfectantes más corrientemente usados son los productos químicos oxidantes, de los cuales el cloro (y/o derivados) es el más universalmente utilizado. En general, el principal inconveniente de los desinfectantes químicos es su capacidad para reaccionar o inducir reacciones con la materia orgánica presente en el agua gris, produciendo sustancias con capacidad mutágena, carcinógena y/o tóxica, y por tanto peligrosas para la salud humana y otras formas de vida. En general, si inicialmente el agua a tratar no está contaminada, la desinfección prácticamente no afecta a la toxicidad; pero si el agua inicialmente ya contiene compuestos orgánicos de carácter tóxico, el proceso de desinfección suele incrementar notablemente la toxicidad del efluente tratado [Blatchley, 1997; Monarca, 2000].

A continuación se presentan algunos de los desinfectantes químicos más comunes, según sean o no derivados del cloro [Catalán, 1990; Piedrola, 1990; Metcalf-Eddy, 1995].

4.1.2.1. Compuestos derivados del cloro:

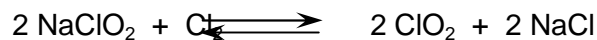
Los compuestos de cloro más frecuentemente utilizados en el tratamiento de aguas son: cloro gas, dióxido de cloro, hipocloritos y cloraminas.

a) Cloro gaseoso (Cl₂):

El principal problema que presenta es de seguridad y manipulación, ya que es altamente tóxico para las personas y muy corrosivo. Por otra parte, adecuadamente almacenado es estable, su coste es bajo y presenta excelentes propiedades como desinfectante. Muy usado en grandes plantas de tratamiento, pero no recomendado para pequeños sistemas.

b) Dióxido de cloro (ClO₂):

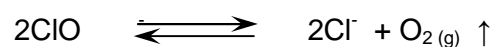
Es un gas inestable que debe prepararse "in situ" a partir de cloro gas, según la reacción:



Es un oxidante y desinfectante muy activo y tiene la particularidad de no reaccionar con el amoníaco, con lo que se minimiza la formación de cloraminas. Su principal inconveniente es su alto coste y los mismos problemas de almacenamiento y transporte asociados al cloro gas.

c) Hipocloritos:

Pueden ser de sodio o de calcio, según se utilicen en forma de disolución o sólida (pastillas), respectivamente. Se presentan como los más adecuados para la cloración de agua en pequeñas instalaciones, por no presentar apenas problemas de seguridad ni de manipulación, manteniendo excelentes propiedades como desinfectante y siendo su coste moderadamente bajo. Son relativamente inestables, descomponiéndose según la reacción:



El más utilizado es el hipoclorito de sodio.

d) Cloraminas:

A pesar de tener una capacidad oxidante menor que el cloro residual libre (ver apartado 5.2.), con un tiempo de contacto adecuado, las cloraminas pueden llegar a un grado de desinfección equivalente; además, su concentración residual es más duradera. Debe controlarse su producción, pues para aguas potables se han descrito problemas de olores y sabores [Catalán, 1990].

e) Sales del ácido tricloroisocianúrico:

De aparición reciente, se usan más habitualmente en piscinas. Su capacidad desinfectante es notablemente menor a la del cloro residual libre (ver apartado 5.2), por lo que deben utilizarse en mayores cantidades. Actualmente son poco conocidas y bastante caras.

4.1.2.2. Compuestos no clorados:

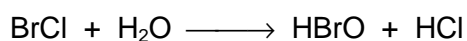
a) Agentes tensioactivos:

Los más efectivos como desinfectantes son los detergentes catiónicos. Las sales de amonio cuaternario son eficaces como desinfectantes, pero no eliminan olores ni mantienen condiciones oxidantes en el medio, con lo que las posibilidades de recontaminación son mayores. Además, su precio es unas 70 veces superior al del cloro gas [Piedrola, 1990].

b) Bromo, cloruro de bromo y yodo:

El bromo reacciona con el agua del mismo modo que el cloro, produciendo HBrO y, en presencia de amoníaco, bromoaminas (menos estables que las cloraminas). En la práctica su uso se limita a la depuración de aguas de piscina, donde ofrece algunas ventajas con respecto al cloro, tales como no producir olores molestos y una menor irritación ocular.

El cloruro de bromo (BrCl), en agua se hidroliza produciendo HBrO:

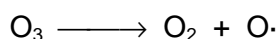


El yodo (I_2) no reacciona con el amoníaco. Es bactericida pero no algicida, y aporta al agua un tinte rosáceo. Es menos potente que el Cl_2 , pero más que el ClO^- y las cloraminas. En la práctica no se usa, por ser unas 20 veces más caro que el cloro.

Tanto el uso del bromo como del yodo está prohibido en aguas potables por no conocerse con exactitud su mecanismo de acción bactericida, así como sus efectos a largo plazo en humanos.

c) Ozono:

La acción bactericida del ozono (O_3) se debe a la reacción:



que produce un átomo de oxígeno radical con gran poder oxidante; actúa sobre el protoplasma de las bacterias y las destruye.

El mayor inconveniente de la ozonización es su alto precio. El ozono se ha de obtener a medida que se necesita, haciendo pasar aire totalmente seco y filtrado (para evitar la formación de otros compuestos perjudiciales) entre placas, donde se producen descargas eléctricas de alto voltaje que transforman una parte del oxígeno del aire en ozono. A los 30 minutos de la aplicación, el ozono se reconvierte en O_2 , con lo que el agua queda libre de desinfectante. Por ello, al no proporcionar una acción residual desinfectante duradera, las aguas ozonizadas suelen someterse a un proceso de post-cloración. Este desinfectante no deja olores ni sabores secundarios.

d) Permanganato de potasio:

Se ha utilizado con éxito para eliminar los precursores de los compuestos organoclorados, no tanto por su poder oxidante sino porque dichas sustancias se adsorben sobre las partículas de dióxido de manganeso (formado por reducción del permanganato) con lo que son fácilmente eliminados por coagulación-floculación-decantación, a cambio de introducir esta etapa adicional en el tratamiento [Aguirre, 2002].

No produce olores y tiene propiedades bactericidas y algicidas. Es relativamente caro, sobre todo si se pretenden tratar grandes cantidades de aguas (especialmente las residuales).

e) Otros compuestos:

Se ha propuesto la utilización de fenol y derivados, aunque en la práctica no se usan. También se ha utilizado el peróxido de hidrógeno, a pesar de su elevado coste, debido a que su uso prácticamente no genera subproductos. El ácido peracético ofrece buenas prestaciones, pero presenta un elevado precio y además no es capaz de eliminar olores ni mantener condiciones oxidantes en el medio. También se ha propuesto la utilización de iones metálicos, como plata, cobre y otros metales pesados, que presentan marcada actividad bactericida y son buenos antisépticos. Su alto precio, el elevado tiempo de contacto que requieren y la necesidad de eliminar completamente sus residuos limitan su utilización.

4.2. Mecanismos de acción de los desinfectantes.

Se han propuesto los cuatro siguientes mecanismos para explicar la acción de los desinfectantes:

- 1) daño a la pared celular;
- 2) alteración de la permeabilidad de las células;
- 3) alteración de la naturaleza coloidal del protoplasma;
- 4) inhibición de la actividad enzimática.

Para el caso de los agentes oxidantes, como el cloro y derivados, se cree que difunde a través de las paredes celulares de los microorganismos, oxida los grupos $-SH$ de los enzimas, alterando su estructura química y provocando su inactivación, lo que causa la muerte del microorganismo. De ahí que la capacidad desinfectante de estos compuestos no sólo dependa de su poder oxidante, sino también de su poder de difusión a través de la membrana celular de los microorganismos. Para este grupo, la capacidad de difusión varía según el orden: $Cl_2 > HClO > ClO^-$.

4.3. Concepto de indicador bacteriano.

Aunque es factible detectar e identificar las bacterias patógenas del agua, su examen rutinario como medio para determinar la contaminación no es fácilmente realizable debido a la gran diversidad de familias de microorganismos (bacterias aerobias y anaerobias, virus,...), y métodos analíticos asociados a cada una de ellas.

No obstante, el hecho de que los gérmenes patógenos vayan acompañados de una flora normal muy abundante, permite valorar el riesgo de presencia de patógenos a través de la determinación analítica de dicha flora. De esta manera surge el concepto de “indicador de contaminación”.

Las condiciones que debe reunir un “organismo indicador” son [Catalán, 1990; Metcalf-Eddy, 1995]:

- El organismo indicador debe ser más resistente a la desinfección que el organismo patógeno.
- El indicador debe estar presente en la muestra siempre que esté presente el organismo patógeno.
- El indicador debe encontrarse en mayor número que el organismo patógeno.
- Debe haber un procedimiento simple, rápido, barato y no ambiguo que permita determinar al organismo indicador.
- El organismo indicador debe estar repartido uniformemente en el medio acuoso estudiado.
- La presencia de otros organismos no debe inhibir el crecimiento del organismo indicador.
- El organismo indicador no debe ser patógeno para el hombre.

De acuerdo con lo anterior, se ha adoptado, con carácter general, el grupo de los coliformes como indicador más adecuado. Se definen los coliformes totales como todos los

bacilos aerobios y anaerobios facultativos, *Gram* negativos, no esporulados y que fermentan la lactosa a 37 °C con producción de ácido láctico. La familia de los coliformes fecales fermentan a 44 °C y son indicadores de contaminación fecal [Catalán, 1990; Marín, 2003]. En agua gris se recomienda el seguimiento de los coliformes totales (incluyen los fecales). No obstante, y a pesar de que el agua gris por definición no tiene contenido fecal, también se suele recomendar su control. Los resultados obtenidos en diversos estudios demuestran que hay ciertas actividades (el lavado de determinadas prendas, como por ejemplo pañales; o también el baño de bebés) que introducen contaminación fecal en el agua gris [Rose, 1991; Casanova, 2001].

5.- Descripción de la química del cloro.

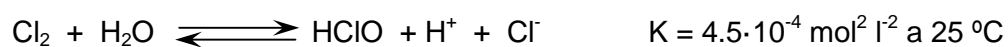
Los compuestos de cloro más comúnmente utilizados en las plantas de tratamiento de aguas residuales son el cloro gas (Cl₂), el hipoclorito de sodio (NaClO) y el dióxido de cloro (ClO₂). Los hipocloritos de sodio y de calcio, por su manejo más fácil y seguro, son los más frecuentemente usados en plantas de tratamiento de pequeño tamaño.

El uso del dióxido de cloro en el tratamiento del agua residual todavía no está bien definido; sin embargo, tiene algunas propiedades singulares (no reacciona con el amoníaco, con lo que se minimiza la formación de cloraminas), y su aplicación podría aumentar en el futuro.

Todos estos compuestos se agrupan bajo el nombre genérico de **cloro activo**, cuya concentración se expresa en mg Cl₂ l⁻¹, en base a las relaciones estequiométricas descritas en el apartado siguiente (apartado 5.1.).

5.1. Reacciones con el agua.

Cuando el cloro, en forma de gas Cl₂, se añade al agua, tienen lugar dos reacciones, que vienen representadas por las siguientes ecuaciones químicas:



La distribución relativa de estas formas (Figura 7) depende en gran medida del pH y es muy importante, ya que la capacidad desinfectante del HClO es de 40 a 80 veces la del ClO⁻. El Cl₂ sólo aparece a pH < 3; a pH = 4.5 el HClO es la especie predominante. En torno a pH = 7 la distribución HClO/ClO⁻ es equimolar, y a pH = 9 menos del 5% del cloro residual libre está en forma de HClO [Catalán, 1990].

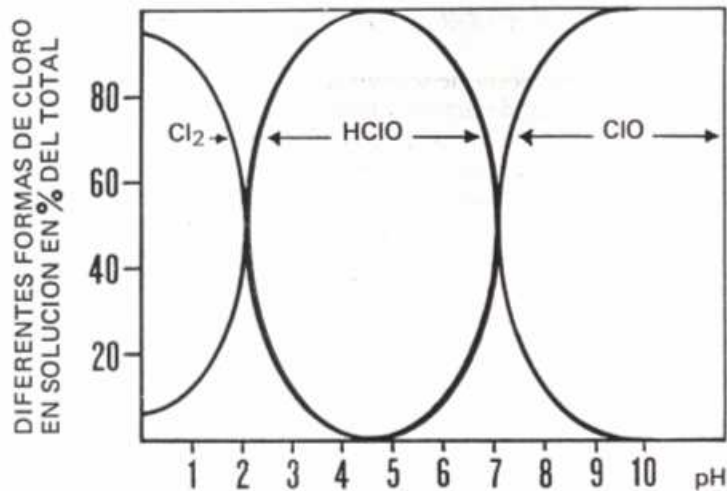
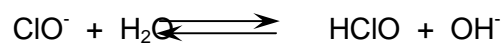


Figura 7. Distribución de las distintas formas de cloro activo (Cl₂, HClO y ClO⁻) en agua en función del pH [Catalán, 1990].

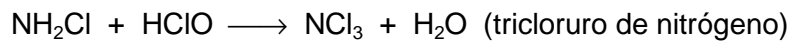
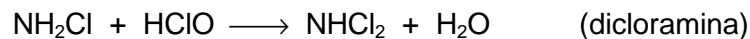
También es frecuente añadir el desinfectante en forma de sales de hipoclorito.



Todas estas formas moleculares (Cl₂, HClO y ClO⁻) se agrupan bajo la denominación de **cloro activo**. En agua, una parte del cloro activo reacciona con los compuestos en ella presentes, para dar mayoritariamente cloruros, mientras que la otra permanece como tal. La parte que reacciona recibe el nombre de **demanda de cloro**; la parte que permanece, bien tal como se ha introducido o bien en otra forma química que conserve su carácter desinfectante/oxidante, recibe el nombre de **cloro residual**.

5.2. Reacciones con el amoníaco. Punto de ruptura.

El agua a tratar con cloro o derivados puede contener nitrógeno en forma de amoníaco y compuestos orgánicos nitrogenados. El ácido hipocloroso reacciona rápidamente con el amoníaco presente en el agua para formar distintos tipos de cloraminas en reacciones sucesivas:



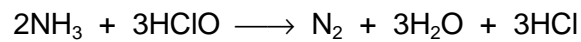
Estas reacciones son altamente dependientes del pH, de la temperatura y de la relación inicial entre cloro y amoníaco. Las dos especies que predominan en la mayoría de los casos son la monocloramina (NH_2Cl , formada a $\text{pH} = 8$) y la dicloramina (NHCl_2 ; formada a pH entre 3 y 5); el NCl_3 se forma en torno a $\text{pH} = 3$. El cloro presente en estas formas (o cloraminas orgánicas análogas) se denomina **cloro residual combinado**. El cloro residual que queda en forma de Cl_2 , HClO o ClO^- recibe el nombre de **cloro residual libre** [Degremont,

1979; Rodier, 1981; Piedrola, 1990; Catalán, 1990; Metcalf-Eddy, 1995; Marín, 2003].

Las cloraminas también sirven como desinfectantes, si bien su capacidad oxidante es menor y reaccionan con más lentitud. No obstante, si el tiempo de contacto es adecuado, las cloraminas pueden llegar a ser desinfectantes tan eficaces como las demás formas de cloro residual [Catalán, 1990].

Los fenómenos que resultan al añadir cloro a un agua que contenga compuestos amoniacales se explican en la Figura 8, en la que se representa el cloro residual encontrado en disolución frente al añadido. Las primeras cantidades de cloro activo añadido reaccionan con las sustancias fácilmente oxidables, tales como el Fe^{2+} , NO_2^- y H_2S , reduciéndose a cloruro (punto A). Tras satisfacer esta demanda inicial, el cloro activo continúa reaccionando con el amoníaco para formar las cloraminas entre los puntos A y B. Estas cloraminas siguen siendo oxidantes y por tanto aparecen como cloro residual combinado. Las cloraminas, en parte, reaccionan entre sí, y por recombinación se forman óxido nitroso (N_2O) y nitrógeno molecular (N_2), por lo que la pendiente de la recta que une los puntos A y B es menor que 1. Agotadas las reacciones de formación de cloraminas (punto B) el cloro activo que se añade

a continuación reacciona con las cloraminas para acabar dando nitrógeno gaseoso (N₂) y ácido clorhídrico (HCl), según la reacción global:



con lo que la curva sigue un trazado de pendiente negativa.

El punto en el que todas las cloraminas han sido destruidas, y a partir del cual todo el cloro activo añadido es igual al cloro residual libre, recibe el nombre de **“punto de ruptura”** o **“breakpoint”** [Degremont, 1979; Rodier, 1981; Catalán, 1990; Piedrola, 1990; Metcalf-Eddy, 1995]. A partir del punto de ruptura todo el cloro activo añadido permanece en disolución, con lo que la curva pasa a creciente con pendiente próxima a 1.

Son varias las opciones a la hora de realizar una desinfección mediante cloración. Así, se puede clorar introduciendo la cantidad de cloro residual libre o combinado necesaria para alcanzar el punto de ruptura, sobrepasarlo o efectuar percloraciones. La cloración por encima del punto de ruptura supone la presencia de cloro residual libre; consecuentemente, garantiza la desinfección de las aguas tratadas y además asegura su presencia en los puntos de consumo.

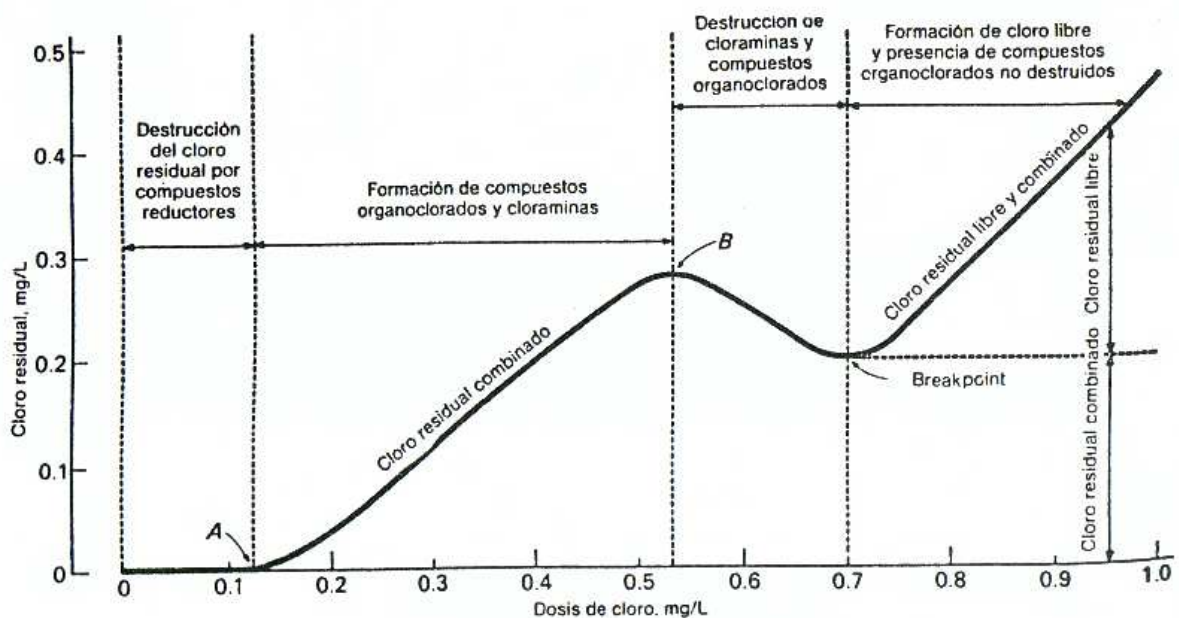


Figura 8. Curva del “punto de ruptura” o “breakpoint” [Metcalf-Eddy, 1995].

5.3. Subproductos derivados de la cloración.

Los productos derivados de la cloración de aguas proceden de las reacciones que se establecen tanto con los microorganismos como con los compuestos químicos.

La cloración de microorganismos [Shang, 2001] da como resultado la formación de cloraminas orgánicas, que tienen un menor poder desinfectante. Las células bacterianas constituyen una fuente importante de nitrógeno orgánico. Se supone que inicialmente el cloro activo daña las membranas celulares, provocando la liberación de materiales intracelulares (aminoácidos, péptidos y ácidos nucleicos), y permitiendo la entrada del cloro activo en el interior de la célula. Las membranas están formadas por fosfolípidos (sin nitrógeno) y proteínas (resistentes al cloro) y por tanto en este primer estadio del ataque no tiene lugar la formación de cloraminas. Como resultado de estas reacciones tiene lugar la formación de cloraminas orgánicas, además de la oxidación de otras sustancias de carácter reductor que reducen el cloro hasta cloruro. En este sentido, se ha comprobado que un aumento de la concentración de cloro activo produce un incremento de la concentración de cloruros, que es función de la cantidad de bacterias [Shang, 2001].

Las bacterias se pueden clasificar, entre otros muchos criterios, en dos tipos fundamentales: *Gram* positivas y *Gram* negativas, según queden o no teñidas después de un determinado proceso de tinción ("tinción de *Gram*"). Las *Gram* positivas (quedan teñidas) tienen una única membrana que las recubre y por tanto son más vulnerables a la cloración. En cambio, las *Gram* negativas (a las que pertenecen el grupo de los coliformes) tienen dos membranas que las protegen y por ello son más resistentes [Shang, 2001; Marín, 2003].

Por otra parte, la formación de compuestos halogenados de baja masa molecular, básicamente trihalometanos (THM), depende de la temperatura, pH, presencia y concentración de compuestos nitrogenados (las cloraminas no forman trihalometanos), concentración y tipo de precursores, dosis de cloro, tiempo de reacción o de contacto y de la presencia de otros compuestos que intervienen en los mecanismos de formación. Estas reacciones son lentas. De hecho, estos compuestos son indetectables en las primeras horas post-tratamiento. A partir de las 15-24 horas y hasta más de 3 días su concentración aumenta notablemente [Wistrom, 1996].

6.- Métodos para la determinación de cloro residual en agua.

El cloro activo, en sus diversas formas (Cl_2 gas, ClO_2 , ClO^- o cloraminas -de amoníaco-) ha sido ampliamente utilizado para la desinfección de aguas de consumo humano desde finales del s.XIX. Más recientemente también se está usando para la desinfección de las aguas residuales depuradas [Catalán, 1990]. Una de las principales ventajas que presenta frente a otros medios de desinfección es su capacidad para mantener una concentración residual después de su aplicación, lo cual permite garantizar la desinfección a lo largo de la red de distribución (se minimizan las recontaminaciones).

En general, y especialmente para el caso de las aguas depuradas, el cloro activo reacciona con la materia orgánica presente en el agua, disminuyendo su concentración con el tiempo, lo cual dificulta el mantenimiento de una concentración determinada de cloro residual. Por estos motivos, para estas muestras se recomienda un control analítico frecuente para poder asegurar las condiciones óptimas de desinfección. Para ello es necesario disponer de métodos analíticos adecuados que permitan determinar con facilidad y rapidez el cloro residual en las muestras de agua.

Los principales métodos publicados se muestran clasificados en la Figura 9.

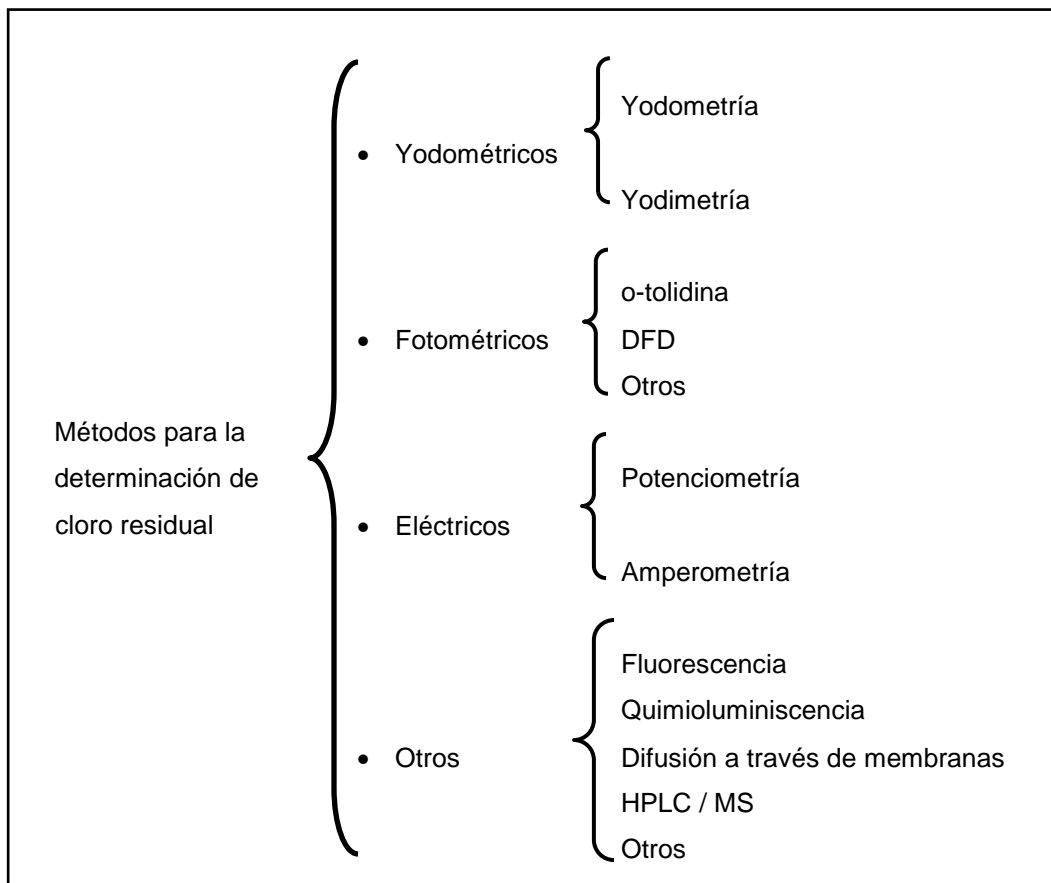


Figura 9. Métodos para la determinación de cloro residual en aguas.

6.1. Métodos yodométricos.

En términos generales, los métodos yodométricos se basan en la formación de yodo por reacción del analito con yoduro, y posterior determinación del yodo mediante valoración con un reductor. A pH 3-4, el cloro activo oxida estequiométricamente el yoduro a yodo, el cual es valorado con tiosulfato previamente normalizado, usando almidón como indicador (yodometría). A pH neutro la reacción no es estequiométrica debido a la oxidación parcial del tiosulfato a sulfato. Para la acidificación se recomienda ácido acético. Se ha propuesto otra versión basada en la reducción del cloro activo con óxido de fenilarsina o tiosulfato y valoración del reductor sobrante con yodo o yodato patrón (yodimetría). Estas reacciones no son útiles para la determinación de concentraciones inferiores a $1 \text{ mg Cl}_2 \text{ l}^{-1}$ [APHA, 1992].

Dado que se recomienda una concentración de cloro residual en los puntos de consumo de aproximadamente $0.5 \text{ mg Cl}_2 \text{ l}^{-1}$ para aguas potables, y $1-2 \text{ mg Cl}_2 \text{ l}^{-1}$ para aguas residuales depuradas, los métodos anteriores no son suficientemente sensibles para este tipo de muestras [APHA, 1992].

6.2. Métodos fotométricos.

Los dos reactivos fotométricos más utilizados para la determinación de cloro residual en agua son la *o*-tolidina (3,3'-dimetilbencidina) y la DFD (N,N-dietil-*p*-fenilendiamina o *p*-aminodietilanilina) [Nicolson, 1965].

El método de la *o*-tolidina fue el primero en aparecer y ha sido ampliamente estudiado y utilizado [Ellms, 1913; Marks, 1948; Johnson, 1969; Legget, 1982; Ralfs, 1997]. La *o*-tolidina es un compuesto orgánico (Figura 10) que reacciona con todas las formas oxidantes de cloro (por tanto, el método responde al cloro residual total, tanto libre como combinado) para dar un compuesto de coloración amarilla ($\lambda_{\text{máx.}} = 437 \text{ nm}$) relativamente inestable. El color tarda entre 1 y 3 minutos en desarrollarse completamente y a partir de los 20-30 min. se decolora hasta desaparecer. El mecanismo de la reacción no se conoce con certeza, aunque se cree que el cloro residual oxida el compuesto por una de las posiciones nitrogenadas,

produciendo un desplazamiento de los electrones de los anillos aromáticos y dando como resultado dicha coloración. A pesar de que la *o*-tolidina ha sido clasificada como cancerígena y de que la DFD ofrece mejores prestaciones, todavía es ampliamente utilizada en muchos laboratorios.

El método de la DFD fue propuesto por Palin en 1944 [Palin, 1944], aunque posteriormente se han descrito diversas modificaciones [Johnson, 1969; Best, 1985; Gordon, 1991; Verma, 1992; Zhang, 1996; Carlsson, 1999; Moberg, 2000]. La DFD tiene una estructura relativamente parecida a la de la *o*-tolidina (Figura 10) por lo que se cree que el mecanismo de reacción es también similar. La DFD reacciona con el cloro residual dando un compuesto de color rojo-rosáceo con un máximo de absorción a 515 nm. A diferencia de la *o*-tolidina, permite distinguir el cloro residual libre del combinado, y dentro del combinado, es capaz de diferenciar las monocloraminas de las dicloraminas y del NCl_3 , mediante la adición progresiva de cristales de KI, que van reduciendo las distintas formas de cloro según distintas velocidades de reacción. El uso de este reactivo de cada vez tiene mayor aceptación y recientemente se ha impuesto al de la *o*-tolidina en muchos manuales de análisis de aguas [APHA, 1992].

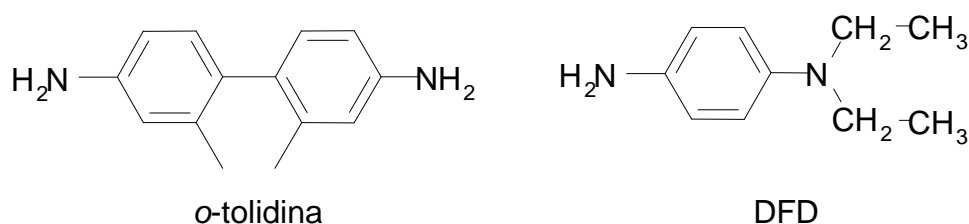


Figura 10. Fórmulas de la *o*-tolidina y de la DFD.

Otros métodos fotométricos se basan en las reacciones del cloro con reactivos cromogénicos y medida del color formado, o bien en la decoloración de reactivos orgánicos por reacción con el cloro. Así, destacan los métodos basados en la reacción de Zincke-König, según la cual el cloro activo reacciona con cianuro de sodio o de potasio, produciendo cloruro de cianógeno gas, que a su vez reacciona con una disolución de una amina (bencidina [Milton, 1949; Morris, 1951], ácido sulfanílico [MWB, 1954] o ácido barbitúrico [Asmus, 1953]) en piridina, para dar una intensa coloración. También reaccionan con el cloro la α -naftaflavona [Gilcreas, 1939], la mezcla de fenato de sodio con anilina [Kulberg, 1956], la nitrofenilhidrazina [Verma, 1992], la *o*-dianisidina [Catalá, 2001; Mesquita, 2005], la sal diamónica del ácido 2,2-azino-bis(3-etilbenzotiazolina)-6-sulfónico (ABTS) [Pinkernell, 2000] y la cetona de tio-Michler (4,4'-tetrametil diamino tiobenzofenona) [Zenki, 1987]. En cuanto a las reacciones de

decoloración se han usado el naranja de metilo [Taras, 1946; Legget, 1982] y la rodamina B [Xin, 1995]. De entre ellos destaca la 3,3',5,5'-tetrametilbencidina (TMB) [Bosch, 1994], muy parecida a la o-tolidina en cuanto a estructura química y sensibilidad analítica, pero que no presenta los problemas de toxicidad de aquélla.

Todos estos métodos no pueden aplicarse directamente a muestras turbias, como el agua gris, sin tomar las precauciones adecuadas (como la filtración o la medida del blanco de cada muestra).

6.3. Métodos eléctricos.

Destacan los métodos potenciométricos y amperométricos [APHA, 1992; Matuszewski, 1988]. Los métodos potenciométricos usan electrodos indicadores inertes (Pt, Pd, Au) para sistemas redox, como por ejemplo los pares cloro/cloruro, yodo/yoduro, Fe (III)/Fe (II), etc., midiendo la variación de la diferencia de potencial provocada por la reacción del cloro con las formas reducidas de los pares redox mencionados. Por su parte, el método amperométrico consiste en una valoración con determinados reactivos (arsenito de sodio u óxido de fenilarsina) y detección amperométrica del punto final, o bien reacciones como las anteriores pero a potencial constante (entre 10 y 200 mV).

En general, son métodos sensibles y se ven ligeramente interferidos por otros oxidantes. Se han descrito interferencias debidas a la presencia de cobre procedente de las tuberías, pues se deposita como Cu^0 sobre el electrodo [APHA, 1992].

De los pares redox mencionados, el sistema yodo/yoduro es uno de los más utilizados. Para valores de pH por encima de 7.5 se reduce el rendimiento de la reacción de oxidación del yoduro, por lo que las muestras deben tamponarse a $\text{pH} < 7$.

Así por ejemplo, F.J. del Campo y colaboradores [Del Campo, 2005] recientemente compararon el uso de electrodos de oro y platino en la determinación amperométrica de cloro residual en aguas potables, usando para ello un potencial de 150 mV y un electrodo de referencia de Ag/AgCl (3 M KCl).

También se ha determinado el cloro residual libre por acidificación de la muestra, recogida del Cl_2 formado en una corriente de N_2 y detección mediante un electrodo poroso de oro [Scácha, 1992].

Contrariamente a los métodos fotométricos, los métodos eléctricos no se ven afectados por el color ni por la turbidez de las muestras.

6.4. Otros métodos.

Además de los comentados, y como respuesta a la importancia de este analito para el control de calidad de las aguas, se han diseñado otros métodos analíticos. A continuación se comentan algunos de ellos.

Aoki y colaboradores han propuesto una determinación basada en la transformación, en medio HCl, del cloro libre en cloro molecular, el cual difunde a través de una membrana de PTFE (teflón) y es recogido por una corriente de NaOH, donde el cloro molecular se transforma en hipoclorito. Para la cuantificación del hipoclorito se han propuesto diversas alternativas: medida directa de su absorbancia a 290 nm [Aoki, 1983], medida de la quimioluminiscencia previa reacción con Lofina (2,4,5-trifenilimidazol) [Gord, 1988], o mediante las medidas fotométricas ya comentadas [Motomizu, 1992].

El cloro residual total también se ha determinado mediante la medida de la disminución de fluorescencia del acetoetil N-(6-metoxiquinolil) ester [Kar, 1995].

Finalmente, se ha propuesto la utilización de la cromatografía líquida de alta resolución con detector de masas (MIMS – *Membrane Introduction Mass Spectrometry*) para la especiación de las distintas formas de cloro residual libre y combinado [Shang, 1999].

OBJETIVOS

A la luz de la información expuesta en la *Introducción*, donde se pone de manifiesto la necesidad de una reutilización racional de los recursos hídricos, y aprovechando la oferta de colaboración de dos hoteles que disponen de una doble red de recogida de aguas residuales, se ha planteado el siguiente trabajo de investigación, cuyo objetivo central es el seguimiento y estudio de dos sistemas de reutilización de las aguas grises procedentes de los lavabos y duchas para la descarga de las cisternas de los váteres de las propias habitaciones de los hoteles, con la finalidad de obtener datos de utilidad que permitan plantear las mejores directrices para el diseño y mantenimiento de este tipo de sistemas, contribuyendo de esta manera a desarrollar el área de la reutilización de las aguas residuales, y con ello a una mejor gestión de los recursos hídricos disponibles.

En general, la etapa primordial de un sistema de reutilización de aguas residuales es la desinfección, siendo, hoy por hoy, el hipoclorito de sodio el agente desinfectante más utilizado. Así, el segundo objetivo de este trabajo se ha centrado en el estudio y validación de la determinación de cloro residual en agua gris, necesaria para el correcto control de estos sistemas, abordando de esta manera un problema no estudiado desde el punto de vista de la Química Analítica.

Dada la importancia de la desinfección, el tercer punto a trabajar ha sido la cloración de las aguas grises, centrada en dos puntos:

- el estudio de las cinéticas de consumo de cloro en agua gris; y
- el estudio de las curvas de cloración de las aguas grises

Finalmente, el agua gris, por sus posibilidades de reutilización, actualmente debe ser considerada no como un residuo sino como un recurso. Por ello, se ha considerado como objetivo adicional el estudio y establecimiento de sus características, lo cual permitiría entender mejor el comportamiento de este tipo de efluentes.

CAPÍTULO 1.

REUTILIZACIÓN DE AGUAS GRISES PARA LA DESCARGA DE INODOROS EN INSTALACIONES HOTELERAS

Introducción.

Los sistemas de reutilización de aguas grises que se describen en este capítulo se ajustan a las directrices de la *Conselleria de Medi Ambient* del *Govern de les Illes Balears*, que como parte del programa “Ecotur” ha publicado una “*Guia de les bones pràctiques ambientals per a instal·lacions turístiques. Gestió de l'aigua*” (ver Anexo 2).

Son muchos los factores que contribuyen al éxito o fracaso de un sistema de reutilización de aguas grises. De todos ellos, a continuación, y a modo de introducción, se comentan dos de ellos de especial relevancia: el aspecto sanitario (centrado en la desinfección) y el aspecto económico.

Desinfección

La infección debida a la posible presencia de microorganismos patógenos se presenta como el riesgo más importante en la reutilización del agua gris; de hecho, y tal como se ha comentado en la *Introducción*, el agua gris no tratada está bacteriológicamente muy contaminada [Casanova, 2001; Eriksson, 2002].

Para definir unos criterios de calidad adecuados se han de tener en cuenta las posibilidades de contacto con los usuarios, lo cual depende de los usos que se pretendan [Dixon, 1999; Gregory, 1995; Higgins, 2002; Ottoson, 2003]. En líneas generales, para tiempos de contacto largos (por ejemplo agua de bebida, duchas, piscinas, etc.) se recomienda disminuir la presencia de compuestos de toxicidad crónica (por ejemplo los cancerígenos, como los organoclorados); en cambio, para tiempos de contacto cortos (descarga de inodoros, regadío, etc.) se recomienda garantizar la completa desinfección, aunque ello pueda favorecer una mayor presencia de los compuestos anteriores (aún así, siempre se debe intentar minimizar su formación).

Por todo ello, teniendo en cuenta que los estudios descritos en este capítulo se llevaron a cabo en edificios públicos que incluían todos los grupos y circunstancias de riesgo, se adoptó como criterio fundamental la protección de la salud pública, para lo cual se asumió la completa desinfección como condición excluyente de trabajo. De esta manera, la desinfección se convirtió en el punto clave del tratamiento.

Para llevar a cabo la desinfección se seleccionó el hipoclorito de sodio como desinfectante, dada su demostrada y reconocida capacidad como tal, además de su bajo coste económico, su capacidad para eliminar olores y su facilidad y seguridad de manejo y uso (ver *Introducción*, apartado 4.1.2.1.c). Como monitor de la eficacia del proceso de desinfección se escogieron los coliformes totales como microorganismo indicador.

Para el control rutinario del sistema, se determinó la concentración de cloro residual total en distintos puntos del mismo (como son los depósitos acumuladores y las cisternas de los váteres de las habitaciones), con el objetivo de comprobar que su concentración fuera siempre superior a $1 \text{ mg Cl}_2 \text{ l}^{-1}$ en las cisternas de los váteres de las habitaciones.

Debe tenerse en cuenta que, posiblemente, la mayor dificultad que presenta el tratamiento del agua gris es la gran variación en su composición, tanto con el origen como a lo largo del tiempo [Eriksson, 2002; Dixon, 1999b]. Este hecho provoca que en el sistema, de vez en cuando, haya disminuciones repentinas e imprevistas en la concentración de cloro residual debidas a una anormalmente alta demanda de cloro. Ello nos confirma la necesidad de realizar un control frecuente de los niveles de desinfectante y a efectuar percloraciones puntuales en caso de una disminución pronunciada de la concentración de cloro residual.

Cabe indicar que otras guías de reutilización de aguas grises y residuales, recomiendan una concentración de cloro residual en el momento de la reutilización de entre 0.5 y $2 \text{ mg Cl}_2 \text{ l}^{-1}$ [Bingley, 1996; Neal, 1996; Wistrom, 1996, Casanova, 2001].

Aspectos económicos.

Debe tenerse en cuenta que la reutilización se lleva a cabo en una instalación hotelera, es decir, en una empresa privada con ánimo de lucro. Por tanto, además de contar con la buena voluntad del propietario y del director del hotel, es conveniente que el sistema

presente un rendimiento económico evidente. De lo contrario, cualquier iniciativa de este tipo puede fracasar desde el principio.

Para ello, deben tenerse en cuenta dos aspectos: gastos asociados a la instalación de los elementos necesarios para llevar a cabo la reutilización, y gastos asociados al tratamiento y reutilización propiamente dichos.

- En cuanto a la doble red, se estima que para un edificio de nueva construcción (o reforma completa, como es el caso de los casos estudiados) puede suponer un incremento del 5% del presupuesto de fontanería. Además se han de añadir otros elementos como tanques, bombas, etc. Todo este conjunto supone el mayor esfuerzo económico por parte del empresario, y puede ser amortizado en un periodo de tiempo no muy largo (5 – 12 años, dependiendo del rendimiento económico del sistema).

- En cuanto al tratamiento y reutilización propiamente dichos, y dado que el uso al que se destina el agua reciclada (descarga de inodoros) no requiere una elevada calidad, la mejor opción pasa por una reutilización rápida y una depuración mínima, aunque siempre manteniendo la seguridad higiénica y sanitaria de los usuarios.

En la bibliografía se describen sistemas en los que se ha optado por un mayor grado de depuración y para los que el agua reutilizada resulta más cara que la potable [Jefferson, 2000; Hills, 2001; Lazarova, 2003]. Así, por ejemplo, para los sistemas que utilizan biorreactores de membrana, el coste del agua gris reciclada depende del volumen de agua reutilizado. En estos casos el coste se ha estimado en 3.00 € m⁻³ para instalaciones de 75 m³ día⁻¹ y 1.70 € m⁻³ para instalaciones de 300 m³ día⁻¹ [Jefferson, 2000]. En general, son casos relativamente puntuales, destinados a llevar a cabo un estudio concreto, por ejemplo para demostrar la aplicabilidad de un determinado tratamiento, y después del estudio no suelen continuar, ya que a largo plazo son económicamente inviables.

1.- Hotel BRASILIA.

1.1. Descripción del sistema de reutilización.

1.1.1. El hotel.

El primer sistema de reutilización estudiado se encuentra ubicado en el apartahotel Brasilia (3 estrellas), situado en la primera línea de la Playa de Palma. El hotel cuenta con 81 habitaciones repartidas en 9 plantas, de las cuales 63 tienen cocina. Todo ello da un total de 198 clientes (como máximo) que pueden reutilizar agua gris (Figura 1.1).



Figura 1.1. Vista general del Hotel Brasilia, en el que se ha llevado a cabo la reutilización de aguas grises para la descarga de inodoros.

En el momento de iniciar el estudio, el hotel ya disponía de la infraestructura necesaria para llevar a cabo la reutilización (doble red de tuberías para la recogida selectiva de las aguas grises procedentes de las duchas y los lavabos, además de los depósitos y otros elementos necesarios para el tratamiento). El diseño y la construcción fueron llevados a cabo por diversas empresas del sector (año 1999).

El hotel se localiza en un entorno cercano densamente edificado con muy poca superficie disponible para nuevas instalaciones, lo cual condicionó el diseño del sistema. La

se ha demostrado como un material muy resistente, tanto química como físicamente, por lo que se presenta como un material adecuado para este tipo de sistemas.

La sedimentación (sin adición de floculantes) se ha demostrado como un buen método para eliminar distintos materiales que no son retenidos en los filtros; además, con el tiempo los detergentes tienden a precipitar, siendo recogidos en dicho sedimentador.

La desinfección, llevada a cabo con hipoclorito de sodio, es imprescindible para evitar problemas de olores y asegurar la ausencia de riesgos de carácter sanitario.

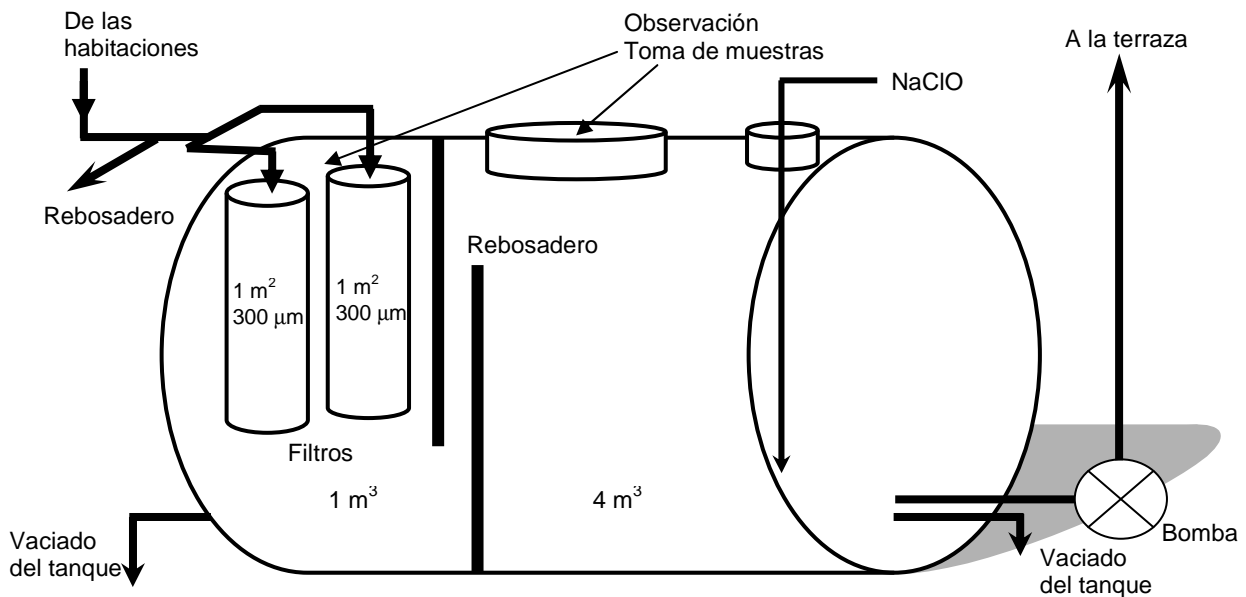


Figura 1.3. Esquema del depósito colector en el que tienen lugar la filtración, sedimentación y desinfección. Como puede verse, tanto el compartimento de filtración/sedimentación como el de desinfección pueden vaciarse fácil y rápidamente abriendo unas llaves situadas en la parte inferior del depósito, las cuales están directamente conectadas a la red de recogida de aguas residuales. Además, el depósito tiene dos oberturas de aireación, una junto a la entrada de los filtros y la otra en el otro compartimento del depósito, por donde entra el hipoclorito y los cables eléctricos conectados a las boyas que permiten controlar los niveles de agua. La abertura central es mayor y normalmente está tapada; sólo se abre para la toma de muestras y el control visual del agua gris en este punto del sistema y del estado de conservación del depósito.



Figura 1.4. Elementos del sistema de reutilización: (A) las bombas impulsoras; (B) los depósitos de la terraza; (C) los filtros a limpiar; y (D) el depósito colector.

Las etapas de filtración, sedimentación y desinfección tienen lugar en un mismo depósito cilíndrico (de poliéster reforzado con fibra de vidrio y baquelita en el interior, con un volumen total de 5.0 m^3) dividido en dos compartimentos, uno de 1 m^3 , en el que tienen lugar la filtración y la sedimentación y de aquí rebosa al otro (Figura 1.3), de 3.5 m^3 ,

donde tiene lugar la desinfección mediante una bomba dosificadora que introduce del orden de 1.0 ml min^{-1} de una disolución comercial de hipoclorito de sodio de 150 g l^{-1} (Figura 1.6).

Desde el depósito colector, el agua gris tratada es impulsada, mediante unas bombas eléctricas (potencia 1.4 kW , caudal 1.2 l s^{-1}) a unos depósitos situados en la parte más alta del edificio (terracea superior). Unas válvulas impiden que las tuberías puedan vaciarse. Desde la terracea y por gravedad se alimentan las cisternas de los váteres de las habitaciones cuando la demanda así lo requiere (ver Figura 1.2).

En la terracea hay un total de 7 depósitos comunicados entre sí, cuyo volumen total de trabajo se ha establecido entre un mínimo de 3.3 m^3 y un máximo de 4.8 m^3 . Estos volúmenes vienen definidos por dos sistemas de boyas en el primero de los depósitos. Cuando el volumen llega al mínimo pone en funcionamiento las bombas, y éstas se detienen al alcanzar el volumen que se ha establecido como máximo. Si por avería o falta de agua gris tratada el volumen cae por debajo del mínimo, automáticamente los depósitos de la terracea son alimentados con agua potable. Una cámara de aire (110 cm) impide cualquier posibilidad de retroceso de agua gris en la red de agua potable.

Esta interconexión entre 7 depósitos permite un mejor control del tiempo de residencia del agua tratada en función de su consumo, que se mide mediante un contador a la salida del séptimo depósito.

El volumen de una descarga completa para váteres estándar es de 10 litros; no obstante, según la bibliografía el volumen medio de descarga se ha estimado en 8.4 litros [Almeida, 1999]. Sin embargo, en el hotel se instalaron cisternas de bajo consumo, que tienen una capacidad máxima de 6 litros para cada uso.

Finalmente, y con el fin de asegurar que el agua gris no quede almacenada en el edificio durante un tiempo de residencia superior al establecido, el personal de limpieza del hotel procedía a la descarga de las cisternas de las habitaciones desocupadas una vez al día.

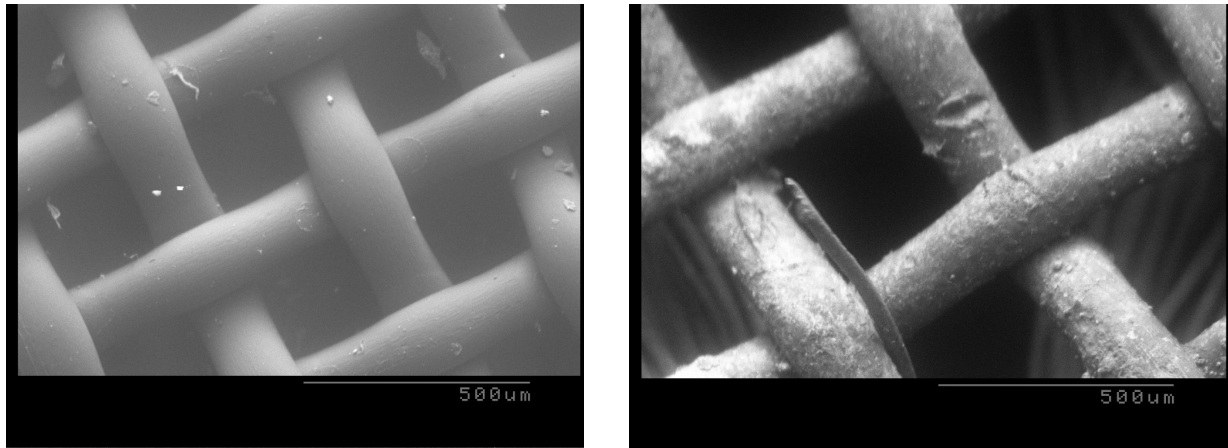


Figura 1.5. Micrografías de las mallas de *nylon* de 300 µm (imágenes obtenidas con el microscopio electrónico de barrido –SEM-, modelo HITACHI S-530). La de la izquierda corresponde a una malla por estrenar, mientras que la de la derecha a una malla después de una temporada de trabajo.

1.1.3. Desinfección

Para el control rutinario del sistema, se determinó la concentración de cloro residual total en el depósito colector, los depósitos de la terraza y las cisternas de los váteres de las habitaciones, con el objetivo de comprobar que su concentración fuera siempre superior a 1 mg l⁻¹ en las cisternas de las habitaciones. Para ello fue necesaria una dosificación en torno a 75 mg Cl₂ l⁻¹ y un tiempo de residencia inferior a 48 horas. Estos parámetros se controlaban ajustando la dosificación al consumo. Con estos niveles de concentración de cloro, las muestras fueron siempre negativas en el análisis de coliformes totales.

Por otro lado, con el objeto de eliminar el biofilm que se adhiere a las paredes internas de las tuberías y que provoca un aumento importante en el consumo de cloro [Lu, 1999; Chandy, 2001; Hallam, 2001], a principio y a final de temporada se llevó a cabo una percloración del sistema, consistente en operar durante varios días con agua potable clorada con unos 40 – 50 mg Cl₂ l⁻¹. Este tratamiento de percloración no provoca olores desagradables debidos al cloro y se ha demostrado que garantiza una buena limpieza de las tuberías, lo cual se traduce en una mayor estabilidad del cloro en el agua contenida en las tuberías. Esto ofrece una mayor seguridad en el control del sistema y permite trabajar con cantidades más bajas de cloro.



Figura 1.6. El dosificador y el bidón de hipoclorito.

1.2. Seguimiento del sistema de reutilización.

1.2.1. Consumo de agua gris y ahorro de agua potable.

En la Tabla 1.1 se agrupan los datos de ocupación y consumo correspondientes a las dos temporadas que ha abarcado el estudio.

El número de usuarios de agua gris, y consecuentemente el consumo absoluto, fue menor durante la temporada 2003. No obstante, el consumo de agua gris por persona y día se mantuvo constante (33.1 y 33.0 litros) durante las dos temporadas, aunque durante la temporada 2003 se detectó un incremento en el consumo de agua potable, se pasó de $148.9 \text{ l persona}^{-1} \text{ día}^{-1}$ durante 2002 a $164.8 \text{ l persona}^{-1} \text{ día}^{-1}$ durante 2003.

Por lo que respecta al ahorro de agua potable, el consumo medio diario de agua gris, que es equivalente a la cantidad diaria ahorrada de agua potable, fue de $5.11 \pm 0.26 \text{ m}^3$ para la temporada 2002 y $4.38 \pm 0.32 \text{ m}^3$ para la 2003, lo cual representa un ahorro del orden del 18 %. Este porcentaje está calculado sobre un consumo total que incluye el mantenimiento de la piscina y la lavandería. Si restamos estos dos conceptos, el porcentaje de ahorro pasa a ser del 22.2 %, que está en sintonía con porcentajes publicados por diversos autores [Karpiscak, 1990; Christova-Boal, 1996; Jeppesen, 1996; Bingley, 1996; Stone, 1996; Surendran, 1998; Jefferson, 1999; Diaper, 2001; Smith, 2001; Eriksson, 2002; Al-Jayyousi, 2003; Lazarova, 2003], que obtuvieron ahorros entre el 20 y el 30%. Como se puede observar este estudio se sitúa en la parte baja de este intervalo. Cabe comentar, no obstante, que las cisternas de los váteres tienen una capacidad de 6 litros por descarga y que las cisternas de uso común tienen una capacidad de 8 (ó 10) litros, con lo que en caso

de usar dichas cisternas el ahorro aumentaría notablemente, pasando, por ejemplo, al 30% para cisternas de 8 litros.

Tabla 1.1. Cuadro resumen de los datos de ocupación y consumo de agua para las temporadas 2002 y 2003. El periodo de estudio está comprendido entre el 1 de junio y el 20 de septiembre.

	2002	2003
Capacidad máxima del hotel	210	260
Ocupación promedio (%)	79'0	75'0
Número máximo de plazas que consumen agua gris	198	198
Ocupación promedio usuarios agua gris (clientes)	154	133
Consumo total agua gris (l)	572.880	490.034
Consumo medio de agua gris:		
l día ⁻¹	5.115	4.375
l pers ⁻¹ día ⁻¹	33'1	33'0
Consumo medio de agua potable		
m ³ día ⁻¹	22'993	21'860
l pers ⁻¹ día ⁻¹	148'9	164'8

El volumen consumido por persona y día, 33 litros, se encuentra también dentro del intervalo indicado por otros trabajos [Nolde, 1999], que lo sitúan entre 15 y 55 l pers⁻¹ día⁻¹.

A título ilustrativo, en la Figura 1.7 se muestra un perfil típico de consumo de agua para la descarga de los inodoros (contador electrónico Contazara 2000A). En él se observan mínimos del orden de 50 l h⁻¹ de madrugada y máximos de hasta 550 l h⁻¹ entre las 9 y las 10 h, y de 350 l h⁻¹ en torno a las 18 h. Este perfil es muy parecido a los publicados en otros artículos [Surendran, 1998; Jefferson, 1999]. Se observa que el consumo horario es muy variable, dependiendo de las costumbres de los clientes y de la ocupación, siendo el promedio (de 32 días) del orden de 210 ± 120 l h⁻¹.

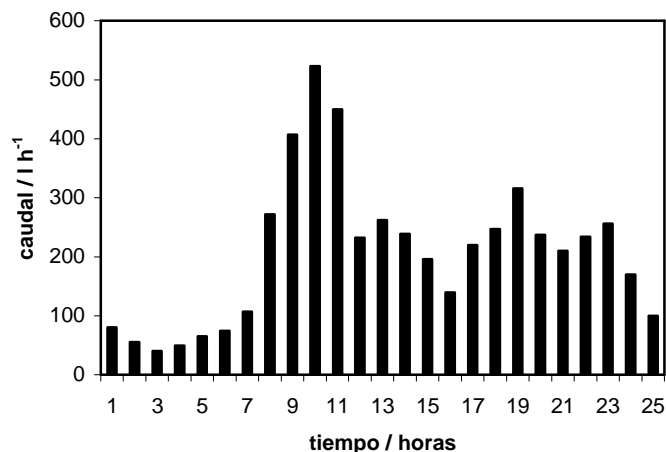


Figura 1.7. Perfil típico de consumo de agua gris, con un mínimo de madrugada y máximos a las 9 h y en torno a las 18 h.

1.2.2. Mantenimiento.

Las operaciones de mantenimiento se han centrado en: limpieza de los filtros, limpieza del depósito colector y reposición de los bidones de hipoclorito de sodio.

Los filtros retienen materiales sólidos en suspensión, y se han de limpiar por cada 15-16 m³ de agua que pasan por el sistema. Los filtros se pueden limpiar fácilmente con el chorro de una manguera doméstica; el proceso requiere unos 15 min. cada vez y se gastan unos 100 l de agua potable.

El material sedimentado en el tanque colector fue purgado cada 50 m³ (tanque sedimentador) y cada 150 m³ (tanque de almacenamiento).

Para llevar a cabo estas labores de limpieza, y de acuerdo con directrices publicadas [Christova-Boal, 1996], sólo son necesarias medidas simples de protección individual (guantes, mascarilla y botas de agua).

Todas estas operaciones de mantenimiento fueron realizadas por personal laboral del hotel.

1.2.3. Coste económico.

A continuación (Tabla 1.2) se resumen los costes del sistema de reutilización descrito, que básicamente se pueden clasificar en instalaciones, mano de obra (mantenimiento) y consumo de energía y reactivos químicos.

En cuanto a las instalaciones, el coste de la doble red ascendió a 12.000 €, a los que hay que sumar los depósitos (3.000 €) y bombas y dosificadores (2.000 €), con lo que el total de adquisición se estima en 17.000 € aproximadamente.

El resto de los costes aparecen resumidos en la Tabla 1.2, donde se puede observar que el precio del agua reutilizada es de 0.75 € m³. También se indica el precio del m³ de agua potable, que de acuerdo con la tarifa progresiva e impuestos vigentes en 2003, resultó ser 1.84 € m³, con lo que resulta un ahorro económico de 1.09 € m³.

Tabla 1.2. Resumen de datos económicos del sistema.

Operación	€ m ³
Energía eléctrica y reactivos químicos	0.33
Personal de mantenimiento	0.42
Total mantenimiento	0.75
Coste agua potable	1.84
Total ahorro	1.09

Por tanto, resulta evidente que, además del beneficio medioambiental que conlleva la reutilización de aguas, este sistema presenta un rendimiento económico; rendimiento económico que no se ha obtenido en otro tipo de sistemas, en los que se ha optado por un mayor grado de depuración y para los que el agua reutilizada resulta más cara que la potable [Jefferson, 2000; Hills, 2001; Lazarova, 2003], tal como se indica en la introducción del presente capítulo.

1.2.4. Aceptación por parte de los usuarios.

Uno de los grandes riesgos de este estudio consistió en el posible rechazo por parte de los usuarios más exigentes. Con el objeto de comprobar el grado de aceptación del proyecto, los clientes encontraban en sus habitaciones un díptico (Figura 1.8) en donde,

además de informar sobre la realización del proyecto y las empresas involucradas, se solicita la respuesta a una pequeña encuesta, que incluye algunas preguntas de carácter personal (edad, sexo, nacionalidad, días de estancia en el hotel y la opinión general de dicha estancia) y otras cuestiones directamente relacionadas con el proyecto, como una valoración personal del mismo, de su interés, seguridad, y sobre la presencia de olores desagradables en las habitaciones. No faltó un apartado abierto a sugerencias o críticas.

A partir del promedio de días de estancia en el hotel (12 y 8 días para las temporadas 2002 y 2003 respectivamente) y el número promedio de clientes por día (Tabla 1.1), se estima que durante las temporadas 2002 y 2003 por el hotel han pasado 3300 personas. En total se recogieron 332 encuestas, lo cual supone un porcentaje de participación del orden del 10%.

En la Tabla 1.3 se resumen los resultados obtenidos. Como puede verse, el 90% de las respuestas fueron de clientes de origen escandinavo (suecos y daneses); también contestaron ingleses, alemanes, noruegos, checos, holandeses..., todos ellos europeos. Por otra parte, hombres y mujeres contestaron prácticamente en igual proporción. La diferencia más notable entre las dos temporadas reside en los días de estancia (12 en 2002 y 8 en 2003). Por lo demás, la opinión general es muy buena y similar los dos años, lo cual da buena cuenta del grado de satisfacción y aceptación por parte de los clientes, aspecto que constituye uno de los principales objetivos empresariales de los hoteles y de los sistemas de reutilización de aguas residuales depuradas. La mayoría de encuestados consideraron interesante o muy interesante el proyecto llevado a cabo y se sentían casi siempre, o siempre, seguros usando agua gris tratada para la descarga de inodoros. Sobre la presencia de olores en las habitaciones, las respuestas también fueron satisfactorias, excepto en contadas excepciones, donde coincidiendo con dos averías en el sistema las respuestas fueron, respectivamente, “sí, algunas veces” y “sí, a menudo” (2 encuestas en 2002 y 1 en el 2003)

Tabla 1.3. Resultados de las encuestas para las temporadas 2002 y 2003. El enunciado de las preguntas se indica en la Figura 1.9.

	2002	2003
Edad	51	34
Sexo ($M=0$, $F=1$)	0.45	0.48
Impresión (1-5)	4.6	4.4
Interés (1-4)	3.8	3.5

Seguridad (1-3)	2.8	2.8
Olores (1-4)	3.9	3.9
Días	12	8
Nacionalidad (%)		
Dinamarca	47.4	58.6
Suecia	44.7	31.0
Otros	7.9	10.4

Leyenda: M = hombre; F = mujer. Respuestas: de 1 a 5, siendo 1 el peor resultado y 5 el mejor.

Finalmente, estas son algunas de las opiniones expresadas por los clientes a la pregunta: *“Do you have any suggestions on this matter for us?:*

Keep on doing what you are doing. It's is very important I think.

Why don't you use the kitchen water? We hope it will be succeed. Good luck!

How can you guarantee the level of hygienic safety?

Make the procedure transparent:

- *how do you treat water*
- *where the treatment happens*
- *what about quality assurance*

I'm not afraid, but perhaps others do...

I wish you much luck.

Keep up the good work.

I think it is a good idea!



We would appreciate if you would kindly answer the following questions. Your opinion is important to us.

1. Personal data: Age: _____
Sex: _____ (M or F)
Nationality : _____
How many days are you staying at this Hotel? _____
Overall impression of your stay: very good
good
fair
bad
very bad

2. Do you think the project is interesting? very interesting
interesting
fairly interesting
not interesting at all

3. Do you think using treated water when flushing the toilet is safe? yes, always
sometimes
No, never

4. Did you notice any unpleasant smells in your room? No, never
yes, sometimes
yes, often
yes, always

5. Do you have any suggestions on this matter for us?



The availability of water resources in Mallorca Island is very limited nowadays.

This Hotel, together with the University of Balearic Islands and Calvià 2000 (company engaged in water management in the town of Calvià (Mallorca) is involved in a research project supported by the Spanish Ministry of Science and Technology (project reference REN 2000-0336-P4-02).

The aim of the project is the reuse of water from shower and hand basins to flush the toilet, after adequate treatment and control to guarantee hygienic safety.

This reuse will allow the saving of a considerable amount of water, and will contribute to a better preservation of the environment.



Figura 1.8. Información y modelo de la encuesta que los clientes encontraban en las habitaciones.

2.- Hotel VALENTÍN.

2.1. Descripción del sistema de reutilización.

2.1.1. El hotel.

El segundo sistema de reutilización estudiado se encuentra ubicado en el Valentín Park Club Hotel Apartamentos (3 estrellas), situado en la urbanización Peguera, en el municipio de Calvià (Mallorca).

Dispone de unas 1000 plazas distribuidas en 227 habitaciones y 72 apartamentos. Todos ellos usan agua gris para la descarga de sanitarios, pero sólo se recoge agua gris de unas 600 plazas. El hotel, con una superficie de 25000 m², dispone de 4 piscinas (con un volumen total de 528 m³), unos 10000 m² de jardines y terrazas y una lavandería que da servicio a 2200 plazas (Figura 1.9).



Figura 1.9. Vista general del Hotel Valentín, en el que se ha llevado a cabo el estudio de reutilización de aguas grises para la descarga de inodoros.

En el momento de iniciar el estudio, el hotel ya disponía de la infraestructura necesaria para llevar a cabo la reutilización (doble red de tuberías para la recogida selectiva

de las aguas grises procedentes de las duchas y los lavabos, además de los depósitos y otros elementos necesarios para el tratamiento). El diseño y la construcción fueron llevados a cabo por diversas empresas del sector (año 2001).

Este hotel permanece abierto desde principios febrero hasta la segunda quincena de octubre, y sus clientes son fundamentalmente visitantes extranjeros (mayoritariamente ingleses y alemanes) que vienen a España de vacaciones.

2.1.2. Elementos del sistema.

En la Figura 1.10 se muestra un esquema del sistema de reutilización. En este estudio se ha reutilizado el agua gris procedente de duchas y lavabos, que después de ser convenientemente tratada, y mezclada con el rechazo de un sistema de ósmosis inversa, son enviadas a las habitaciones para la descarga de los inodoros.

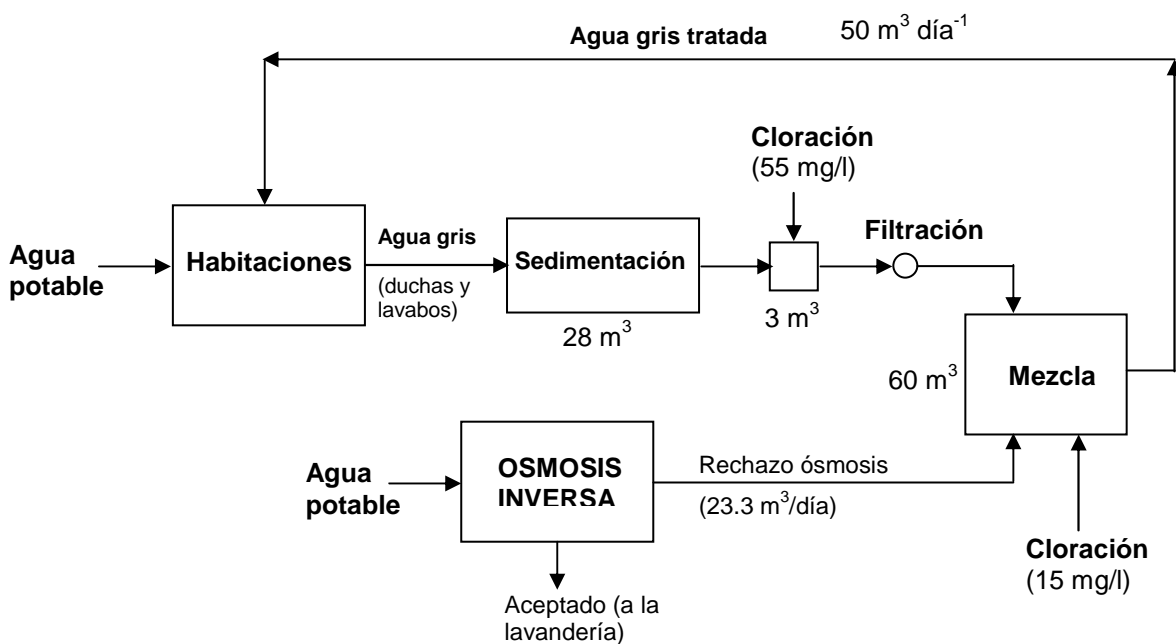


Figura 1.10. Esquema del sistema de reutilización de aguas en el Hotel Valentín.

El tratamiento incluye una sedimentación, una primera cloración, una filtración y una segunda y última cloración.



Figura 1.11. Vista general de algunos elementos del sistema de reutilización. El depósito de recirculación, los filtros de arena, los bidones y los dosificadores de hipoclorito de sodio. También se aprecia el color azul que distingue las tuberías que conducen agua gris de las que conducen agua potable, de color negro.

Durante la sedimentación (sin adición de coagulantes) precipitan los sólidos más densos, facilitando así la filtración.

La desinfección, llevada a cabo con hipoclorito de sodio, es imprescindible para evitar problemas de olores y asegurar la ausencia de riesgos de carácter sanitario. La primera cloración minimiza los riesgos microbiológicos durante el tratamiento y el crecimiento bacteriano a lo largo del sistema, además de mantener el agua gris condiciones aerobias. La segunda cloración tiene por objeto ajustar la dosis de cloro necesaria en las habitaciones.

La filtración, llevada a cabo con un filtro de arena de sílex (1 μm , de dimensiones 76 x 109 cm y fabricado en poliéster y fibra de vidrio), es necesaria para eliminar materiales sólidos en suspensión. En la Figura 1.12 se muestra la arena utilizada.



Figura 1.12. Arena utilizada para la filtración del agua gris.

El agua gris se recoge en un depósito subterráneo de 28 m^3 situado en la parte más baja del hotel, y en el que tiene lugar la sedimentación de los sólidos más densos. Desde aquí el agua es impulsada (2.5 kw ; $25 \text{ m}^3 \text{ h}^{-1}$; 14.5 hPa) hacia un depósito de 3 m^3 , en el cual el agua gris es recirculada y se lleva a cabo una primera desinfección con hipoclorito de sodio ($55 \text{ mg Cl}_2 \text{ l}^{-1}$). En la Figura 1.13 puede verse el aspecto del agua gris en esta etapa. Después de esta primera etapa, otra bomba (0.75 kw ; $4 \text{ m}^3 \text{ h}^{-1}$; 30 hPa) hace pasar el agua a través de un filtro de arena de sílex y la conduce a un tercer depósito de 60 m^3 . En este depósito el agua gris así tratada es mezclada con $23.3 \text{ m}^3 \text{ día}^{-1}$ procedentes del rechazo de una planta de ósmosis inversa de agua potable.



Figura 1.13. Aspecto del agua gris en el depósito de recirculación.

El agua potable osmotizada es utilizada principalmente en la lavandería. Esta agua de gran calidad permite un importante ahorro de productos químicos usados en la lavandería y además alarga la vida útil de las máquinas.



Figura 1.14. Planta de ósmosis inversa del hotel.

La mezcla resultante de ambos efluentes (agua gris tratada y rechazo de la ósmosis) es clorada ($15 \text{ mg Cl}_2 \text{ l}^{-1}$) y finalmente enviada (3.0 kw ; $10 \text{ m}^3 \text{ h}^{-1}$; 55 hPa) a las habitaciones. Todos los depósitos disponen de sondas de nivel para el control del volumen de agua, así como rebosadero y salida inferior para retirar la materia que haya podido sedimentar. En caso de avería o falta de agua gris, el sistema se alimenta automáticamente con agua potable.

Las dosis de cloro aplicadas, junto con un control del tiempo de residencia (debe ser inferior a 48 horas) dan una concentración de cloro en las cisternas de las habitaciones de $1 - 5 \text{ mg Cl}_2 \text{ l}^{-1}$. En este sentido cabe destacar la distancia que separa el depósito de almacenamiento de agua gris tratada de la habitación más lejana, unos 700 metros de tuberías, lo cual obliga a una ligera sobredosificación de desinfectante para hacer frente a la demanda de cloro ejercida por el biofilm presente en las paredes internas de las tuberías. Con estos niveles de concentración de cloro, las muestras fueron siempre negativas en el análisis de coliformes totales.



Figura 1.15. El dosificador y el bidón de hipoclorito de la segunda cloración.

Por otro lado, y con el mismo objetivo que en el Hotel Brasilia, a final de temporada se llevó a cabo una percloración del sistema, consistente en operar durante varios días con agua potable clorada con unos $40 - 50 \text{ mg Cl}_2 \text{ l}^{-1}$.

En total hay 329 inodoros que usan agua gris para la descarga de sus cisternas. De ellos, 251 (76 %) tienen una capacidad de descarga de 6 litros, mientras que el resto, 78 (24%), son de 10 litros. El sistema trabaja a temperatura ambiente. El caudal excedente de agua gris no ha sido considerado en este estudio, y en caso de haberlo era desviado al alcantarillado antes de entrar en el sistema.

Finalmente, y con el fin de asegurar que el agua gris no quede almacenada en el edificio durante un tiempo de residencia superior al establecido, el personal de limpieza del hotel procedía a la descarga de las cisternas de las habitaciones desocupadas una vez al día.

2.2. Seguimiento del sistema de reutilización.

2.2.1. Consumo de agua gris y ahorro de agua potable.

En la Figura 1.16 se muestra la distribución del consumo de agua durante la temporada 2004. Como puede verse, y de acuerdo con otros trabajos [Jeppesen, 1996; Christova-Boal, 1996; Bingley, 1996; Stone, 1996; Surendran, 1998; Jefferson, 1999; Diaper, 2001; Smith, 2001; Eriksson, 2002; Al-Jayyousi, 2003; Lazarova, 2003], la descarga de inodoros supone un 27% del consumo total de agua del hotel. Por su parte, la lavandería representa el 9.6% y el riego el 8.4%. Los demás usos (55%) incluyen

duchas, lavabos, cocinas, piscinas, cafeterías, restaurante, limpieza, etc. La producción de agua gris se ha estimado en $80 \text{ m}^3 \text{ día}^{-1}$ con una ocupación máxima.

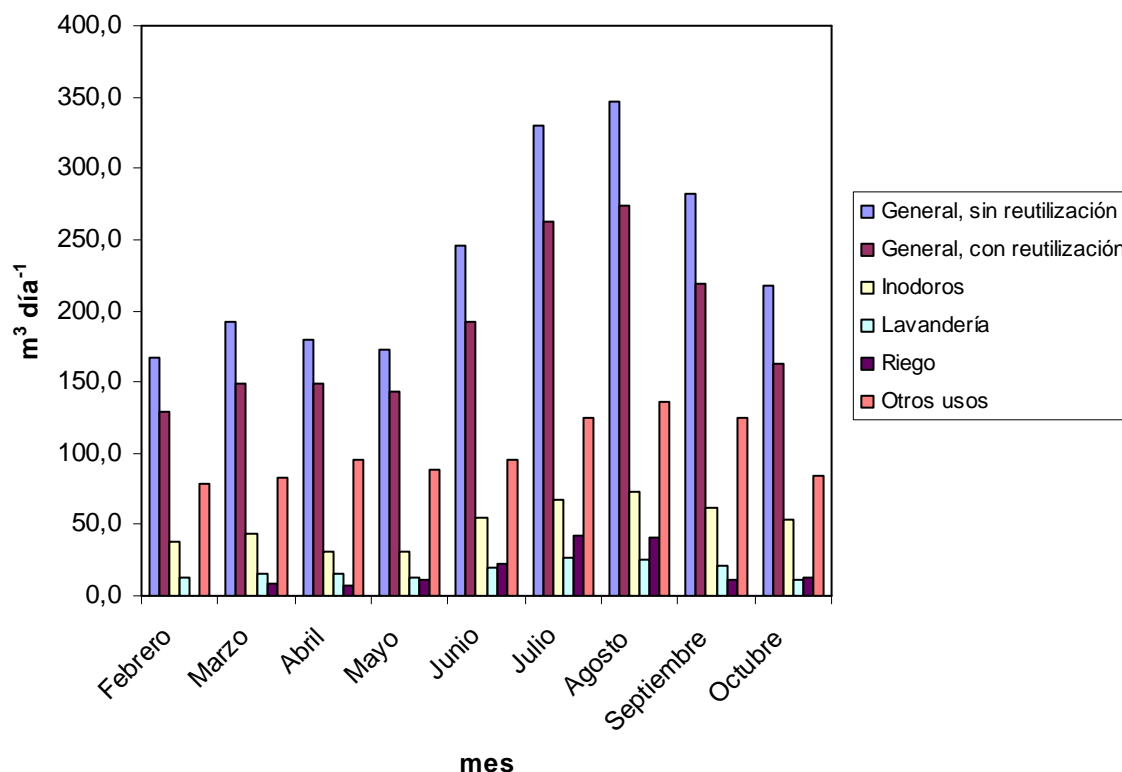


Figura 1.16. Distribución del consumo de agua del Hotel Valentín durante la temporada 2004.

El consumo medio de agua potable durante el estudio fue de $274.3 \text{ l pers}^{-1} \text{ día}^{-1}$, de los cuales 73 l fueron usados para la descarga de los inodoros. Estos valores representan una disminución en el consumo total de agua del orden del 21%. Este porcentaje está calculado sobre un consumo total que incluye el mantenimiento de la lavandería. Si restamos este concepto (no todos los hoteles disponen de lavandería), el porcentaje de ahorro pasa a ser del 23.0%. Este resultado está de acuerdo con los resultados obtenidos para el Hotel Brasilia y en la bibliografía [Karpiscak, 1990; Christova-Boal, 1996; Jeppesen, 1996; Bingley, 1996; Stone, 1996; Surendran, 1998; Jefferson, 1999; Diaper, 2001; Smith, 2001; Eriksson, 2002; Al-Jayyousi, 2003; Lazarova, 2003]. El consumo medio total de agua gris para la descarga de inodoros, equivalente al ahorro de agua potable, fue de $50 \pm 16 \text{ m}^3 \text{ día}^{-1}$, con un máximo de $73 \text{ m}^3 \text{ día}^{-1}$ (agosto) y un mínimo de $30 \text{ m}^3 \text{ día}^{-1}$ (abril – mayo).

Una de las variables más importantes en un sistema de reciclaje y reutilización de aguas grises es el tiempo de residencia del agua gris en el sistema. Si éste supera las 48 horas, pueden aparecer problemas asociados a la pérdida de desinfectante y aparición de

olores desagradables (debidos a la degradación bacteriana del agua gris). El tiempo de residencia del agua gris depende de la capacidad total del sistema (en este caso 90 m³) y de la ocupación. Varía entre las 30 horas cuando la ocupación es máxima (90 – 100%) y las 70 horas cuando es mínima. Por este motivo se recomienda controlar la capacidad del sistema y actuar en consecuencia cuando la ocupación es inferior al 55%.

2.2.2. Mantenimiento.

El control y mantenimiento de este sistema fue relativamente simple, y se centró en las siguientes operaciones:

- Limpieza del filtro de arena, cada 150 m³ de agua tratada que pasan por el mismo. La operación se lleva a cabo haciendo pasar agua potable a contracorriente. El proceso dura en torno a 1 hora cada vez y se gastan unos 0.5 m³ de agua.

- Seguimiento de los caudales y de la ocupación (número de clientes), con el objeto de controlar el tiempo de residencia del agua gris.

- Reposición del hipoclorito en los bidones desde los cuales se lleva a cabo la dosificación.

- Control de la concentración de cloro residual, especialmente en las cisternas de las habitaciones.

- Descargar las cisternas de todas las habitaciones (especialmente las desocupadas) una vez al día, con el objeto de que el agua gris no quede almacenada más tiempo del deseado.

El depósito colector se vacía y se limpia de material sedimentado al terminar la temporada (diciembre – enero). En el mismo período el depósito de almacenamiento se vacía de agua gris y se llena con agua procedente de las piscinas, que se va utilizando para distintos usos (riego, etc.), a la vez que se limpian aquéllas.

Para llevar a cabo estas labores de limpieza, y de acuerdo con directrices publicadas [Christova-Boal, 1996], son sólo necesarias medidas simples de protección individual (guantes, mascarilla y botas de agua).

Todas estas operaciones de mantenimiento fueron realizadas por personal laboral del hotel.

2.2.3. Coste económico.

Los costes del sistema de reutilización, incluyendo las operaciones de mantenimiento y el ahorro económico obtenido, se resumen en la Tabla 1.4. Como puede verse, además del beneficio ambiental de la reutilización de aguas, este sistema presenta un buen rendimiento económico, con un ahorro de 1.41 € m³.

Tabla 1.4. Coste del sistema de reutilización instalado en el Hotel Valentín.

Adquisición e instalación (año 2001), €	
Depósitos, bombas y demás elementos	76210
Doble red de tuberías	20790
Total adquisición	97000
Control y mantenimiento, € m ³	
Energía	0.01
Reactivos	0.33
Personal laboral	0.06
Total operación	0.40
Ahorro	
€ m ⁻³	1.41
m ³	21 %

En cuanto a las instalaciones, que incluyen la doble red, depósitos, válvulas y bombas, se estima que para el caso concreto que se describe este coste ascendió a 97.000 €. El coste de control y mantenimiento resultó ser de 0.40 € m³, y el precio total del agua potable 1.81 € m³.

En algunos municipios de la Isla, como es el caso de Calvià, el agua está sometida a una tarifa progresiva que penaliza el consumo incrementando el precio del agua con el consumo (Tabla 1.5). Una plaza hotelera se define como 0.25 unidades equivalentes (ue); en nuestro caso 250 ue. En caso de no llevarse a cabo la reutilización de aguas grises, el

hotel se sitúa en el bloque 4 para el agua potable y el alcantarillado, siendo el precio del agua 2.34 € m^{-3} y 0.33 € m^{-3} respectivamente. En cambio, cuando se reutiliza el agua gris en las condiciones descritas el consumo se reduce de forma que se pasa al bloque 3, siendo el precio del agua potable 1.55 € m^{-3} y de 0.26 € m^{-3} para el alcantarillado, dando un precio final de 1.81 € m^{-3} . Por tanto, la reducción en el consumo de agua supone además una importante reducción en el precio del agua.

Tabla 1.5. Tarifa progresiva aplicada sobre el agua en el municipio de Calvià (Mallorca).

Bloque	$\text{m}^3 \text{ ue}^{-1} \text{ mes}^{-1}$	Agua potable (€ m^{-3})	Alcantarillado (€ m^{-3})
1	de 0 a 7.5	0	0.14
2	de 7.5 a 22.5	0.87	0.18
3	de 22.5 a 37.5	1.55	0.26
4	> 37.5	2.34	0.33
Cargo mínimo, $\text{€ persona}^{-1} \text{ mes}^{-1}$		1.57	0.43

En la Tabla 1.6 se resume el ahorro total obtenido durante la temporada 2004, durante la cual se ahorraron un total de 13441 m^3 y 74500 € .

Tabla 1.6. Resumen del consume total de agua y coste económico para la temporada 2004.

Sin reutilización	
Agua potable, $\text{l pers}^{-1} \text{ día}^{-1}$	347.3
Consumo total de agua potable, m^3	63347
Coste total agua, €	179976.47
Con reutilización	
Agua potable, $\text{l pers}^{-1} \text{ día}^{-1}$	274.0
Consumo total de agua potable, m^3	49906
Coste total agua (excluye el agua gris), €	101257.68
Coste total agua (incluye el agua gris), €	105424.39
Ahorro total, €	74552.08
Ahorro total, m^3	13441

2.2.4. Aceptación por parte de los usuarios.

Con el mismo objeto que en el Hotel Brasilia, se pasó la misma encuesta a los clientes. Se cambió ligeramente el formato y se tradujo además al alemán.

Los resultados obtenidos (Tabla 1.7) fueron del mismo orden que para el Hotel Brasilia, es decir, la aceptación por parte de los usuarios fue excelente. Durante las temporadas 2003, 2004 y 2005 no se recibió ninguna queja por parte de los clientes. Sí se recibió alguna observación por parte del personal de limpieza, lo cual permitió actuar a tiempo antes de que los clientes pudieran sufrir cualquier molestia. Estos resultados confirman la buena aceptación por parte de los usuarios de estos tipos de sistemas de reutilización de aguas.

Tabla 1.7. Resultados obtenidos con las encuestas durante la temporada 2005.

Edad	49 ± 16	
Sexo	Mujeres 57%	Hombres 43%
Días de estancia	10 ± 4	
Impresión general sobre la estancia:		
	Muy buena	44.6%
	Buena	52.3%
	Regular	3.1%
	Mala	0.0%
	Muy mala	0.0%
¿Piensa que el proyecto es interesante?		
	Muy interesante	53.8%
	Interesante	46.2%
	Poco interesante	0.0%
	No es interesante	0.0%
¿Se siente seguro utilizando agua reciclada para la descarga del váter?		
	Sí, siempre	96.9%
	A veces	3.1%
	No, nunca	0.0%
¿Ha notado algún olor desagradable en la habitación?		
	No, nunca	89.0%
	Alguna vez	9.7%
	Sí, normalmente	1.3%
	Sí, siempre	0.0%

3.- Comparación de los dos sistemas estudiados

3.1. Descripción de los sistemas de reutilización.

3.1.1. Los hoteles.

Los dos hoteles son similares en cuanto a tipología (hotel-apartamento de 3 estrellas, tipo de clientes, cercanos a la costa, tienen piscina y lavandería propia, etc.). La principal diferencia reside en las dimensiones y en el número de clientes, que determinarán diferencias en el consumo de agua por persona y día y en la distribución de los consumos de agua.

En el momento de iniciar los estudios, los dos hoteles ya disponían de las infraestructuras necesarias para llevar a cabo la reutilización.

3.1.2. Elementos de los sistemas.

Conceptualmente los sistemas son similares: se recoge el agua en la parte más baja del hotel, se trata adecuadamente el agua y se distribuye a las habitaciones. En ambos casos el tratamiento del agua gris es fisicoquímico e incluye las etapas de sedimentación, filtración y desinfección con hipoclorito de sodio, aunque con diseños y modos de operación distintos. La distribución del agua a las habitaciones en un caso (Brasilia) es por impulsión a unos depósitos situados en la parte más alta del hotel y desde allí por gravedad, mientras que en el otro (Valentín) es por impulsión directa.

Estas diferencias de diseño pueden ser debidas a múltiples factores, entre ellos principalmente el espacio disponible y la distribución espacial del hotel.

3.2. Seguimiento de los sistemas de reutilización.

3.2.1. Consumo de agua gris y ahorro de agua potable.

Son varios los factores que han marcado diferencias importantes en estos aspectos. En primer lugar, el Hotel Valentín dispone de comedor para el almuerzo y la cena. Esto provoca que una parte de los clientes pasen gran parte del día en el hotel, con lo que aumenta el número de veces que se descargan las cisternas de los inodoros al día. Este

hecho, junto con una mayor capacidad de una parte (24%) de las cisternas del Valentín, han provocado un aumento en el consumo de agua para la descarga de inodoros de 33 l pers⁻¹ día⁻¹ (Brasilia) a 73 l pers⁻¹ día⁻¹ (Valentín). En segundo lugar, el consumo total de agua por persona y día es mayor en el Hotel Valentín (274.3 l pers⁻¹ día⁻¹) que en el Brasilia (164.8 l pers⁻¹ día⁻¹), lo cual se explica teniendo en cuenta las instalaciones de que dispone el Valentín y no el Brasilia: comedor, cocina, superficie ajardinada y piscinas. De este modo se explica que al multiplicar el número de clientes por 5 (de 200 a 1000) el consumo total de agua lo haga por un número mucho mayor (x 10). Estos factores también justifican la poca relevancia del porcentaje de ahorro de agua en cuanto a la valoración y eficacia del sistema, ya que este número (que resultó ser algo mayor para el Valentín; 21% frente al 18%) depende del consumo de agua de la instalación.

3.2.2. Mantenimiento.

Las operaciones de mantenimiento son prácticamente las mismas en ambos casos, y están basadas en la limpieza de los filtros, el control de la cantidad de desinfectante y en que el agua gris no quede estancada en ningún punto del sistema más tiempo del deseado (48 horas).

3.2.3. Coste económico.

Los dos sistemas han resultado ser económicamente rentables. Como se ha comentado en la introducción de este capítulo, éste es un aspecto muy importante en este tipo de instalaciones. El precio del agua es similar en los dos casos, pero el precio de las operaciones de control y mantenimiento en el Valentín han sido menores, resultando un ahorro por m³ mayor. Este hecho es debido a que el mantenimiento requerido en ambos casos es muy similar, pero al ser mayor el volumen de agua manejado el coste por m³ se reduce.

3.2.4. Aceptación por parte de los usuarios.

Tal y como han demostrado las encuestas, los dos sistemas gozaron de una excelente aceptación por parte de los usuarios del mismo.

ESTUDIO DE LAS CARACTERÍSTICAS DE LAS AGUAS GRISES

Introducción.

Las características físicas, químicas y microbiológicas de las aguas grises, dependen de muchos factores; de hecho, la mayor dificultad que presenta el tratamiento de aguas grises es la gran variación en su composición y en los caudales que se generan [Casanova, 2001; Eriksson, 2002; Lu, 2003; Al-Jayyousi, 2003]. El conocimiento de estas características y sus oscilaciones es fundamental para mejorar las posibilidades de reutilización.

La composición del agua gris viene afectada, entre otros factores, por la composición del agua potable utilizada, las actividades que se llevan a cabo en el lugar en que se producen (viviendas unifamiliares, edificios de viviendas, hoteles, centros deportivos ...), el tipo de agua gris que se recoge (puede incluir: duchas, lavabos, cocina y/o lavandería) y de las canalizaciones que la recogen (naturaleza de los materiales y presencia del biofilm en las superficies internas), además de los propios hábitos de vida, costumbres y consumo de agua [Stone, 1996; Anderson, 1996; Gregory, 1996; Crook, 1996; Dixon, 1999a; Nolde, 1999; Jefferson, 1999; Otterpohl, 2002; Lazarova, 2003, Al-Jayyousi, 2003].

Dentro de otro orden, la composición de las muestras analizadas depende en gran medida del muestreo. Por ejemplo, si la muestra se corresponde con la primera fracción de agua de la ducha, apenas contiene detergente, mientras que las fracciones posteriores pueden contenerlo en elevadas cantidades. Dos muestras tomadas con pocos minutos de diferencia pueden responder a muy distinta composición. Por ello en algunos estudios, para obtener unos promedios representativos, se han analizado un gran número de muestras (de 70 a 100) [Schönborn, 1997].

Por otra parte, una vez generada el agua gris, su composición y características varían significativamente con el tiempo (durante el almacenamiento y transporte) debido fundamentalmente a la actividad biológica que conlleva la degradación de muchos productos químicos en ella presentes. Así, por ejemplo, el pH, el oxígeno disuelto y los detergentes disminuyen rápidamente con el tiempo, mientras que la demanda química de oxígeno

aumenta en condiciones anaerobias [Dixon, 1999b]. Debido a la rápida proliferación bacteriana y ante el riesgo adicional de aparición de olores desagradables, el agua gris no debe guardarse más allá de 24-48 horas. Cuanto menor es el tiempo de almacenamiento o residencia del agua gris en el sistema, menor es la proliferación bacteriana y por tanto menores son los cambios físico-químicos que tienen lugar [Rose, 1991; Jeppesen, 1996; Christova-Boal, 1996; Dixon, 1999a; Dixon, 1999b; Eriksson, 2002]. Por ello, este factor (tiempo de almacenamiento) determina, en parte, las características finales y deberá ser tenido en cuenta a la hora de diseñar el sistema de reutilización.

En este capítulo se incluye la determinación de las características de los caudales de agua gris reutilizados en los hoteles y su comparación con muestras de otras procedencias. En sintonía con otras publicaciones de objetivos similares, las características determinadas han sido: turbidez, sólidos en suspensión (SS), coliformes totales, pH, detergentes aniónicos, demanda química de oxígeno (DQO), carbono orgánico total (COT), nitrógeno total (N_T), fósforo total (P_T), Ca, Mg, Na y K.

Turbidez y sólidos en suspensión: tanto la turbidez como los sólidos en suspensión aportan una idea de la cantidad de partículas y coloides que contiene el agua gris. Estos valores determinan en gran medida la estética del producto a reutilizar, aspecto que es de especial interés cuando se reutiliza el agua para la descarga de los inodoros. Además, valores altos de estas características pueden provocar la obstrucción de algunos elementos del sistema de reutilización (por ejemplo, boquillas de riego, cisternas de los váteres, contadores, válvulas...), así como también de los filtros usados en su tratamiento.

Coliformes totales: son microorganismos aerobios, gram negativos, que fermentan la lactosa a 37 °C con producción de ácido láctico. Esta familia es ampliamente utilizada como "indicador bacteriano" (ver *Introducción*, apartado 4.3). Su número viene afectado por el origen de las aguas grises y por el tiempo de almacenamiento. Así, el agua gris procedente de la ducha contiene 10^2 veces más coliformes totales que la que procede de la lavandería. Se ha descrito que si se juntan distintas fuentes de agua gris, la contaminación microbiológica es 10^2 - 10^3 veces mayor que la fuente más contaminada [Rose, 1991]. Por otro lado, el número de coliformes totales en agua gris almacenada sin tratamiento aumenta rápidamente durante los 2 primeros días, y después el número de bacterias se mantiene relativamente estable durante los 10-12 días siguientes. En cambio, con el tiempo de almacenamiento, no se han observado incrementos en el número de patógenos entéricos

(como por ejemplo *Salmonella* y *Shigella*), que permanecen estables 3 ó 4 días y después su número disminuye progresivamente [Rose, 1991].

pH: es una medida del carácter ácido o base del agua. Si bien el rango de pH permitido para aguas residuales depuradas es bastante amplio (6-9) y normalmente siempre se encuentra entre esos márgenes, se recomienda conocer su valor, pues la eficiencia de muchos procesos (como por ejemplo tratamientos biológicos, desinfección, etc.) depende del mismo.

Detergentes aniónicos: al ser los detergentes uno de los principales componentes del agua gris, y debido además a su carácter nutriente (su presencia favorece la proliferación bacteriana), su determinación se hace aconsejable. De entre todos los tipos de detergentes, se escogieron los aniónicos para este estudio.

Demanda química de oxígeno: es una medida del contenido de reductores (orgánicos e inorgánicos) frente a un oxidante fuerte. Se expresa en equivalentes de oxígeno. Su valor da idea del nivel de contaminación, ya que se entiende que cualquier sustancia que interfiere tanto la disolución como la transferencia del oxígeno en medio acuoso, contribuye a la contaminación.

Carbono orgánico total: representa la cantidad de materia orgánica que contiene el agua. A diferencia de la demanda química de oxígeno, el carbono orgánico total es independiente del estado de oxidación de la materia orgánica. En cambio, no mide otros compuestos (reductores) que pueden contribuir al requerimiento químico de oxígeno medido por la DQO. En consecuencia, y a pesar de estar relacionadas, la determinación del COT se considera complementaria de la DQO.

Nitrógeno total: este parámetro mide el contenido total en nitrógeno de la muestra; incluye el nitrato, nitrito, amonio y nitrógeno orgánico. Todas estas formas del nitrógeno, lo mismo que el N_2 , son interconvertibles bioquímicamente y forman parte del ciclo del nitrógeno. Los compuestos de nitrógeno tienen efectos contaminantes especiales, debidos sobretudo a su carácter de nutriente esencial para muchos autótrofos fotosintéticos y a su capacidad para formar compuestos cancerígenos (nitrosaminas).

Conductividad: da una idea del contenido iónico que tiene el agua, y permite estimar su calidad para determinados usos como por ejemplo el riego.

Fósforo total: parámetro típico determinado en aguas residuales. Tiene especial interés en el momento del vertido del agua, al ser uno de los principales causantes de la eutrofización.

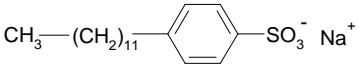
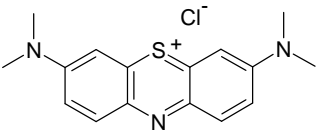
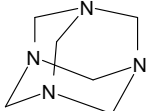
Ca, Mg, Na y K: el calcio y el magnesio dan una idea de la dureza del agua y por tanto de los posibles problemas a ella asociadas. Por otro lado, el sodio y el potasio, igual que el fósforo y los detergentes, actúan como nutrientes y un contenido excesivo en los mismos puede dar problemas si se vierten las aguas a determinados medios (cauces naturales o regadío).

1.- Métodos analíticos.

1.1. Reactivos.

A continuación (Tabla 2.1) se agrupan algunos reactivos orgánicos usados para llevar a cabo las determinaciones.

Tabla 2.1. Algunos reactivos usados en las determinaciones de este capítulo: nombre, empresa suministradora, determinación analítica a la que corresponde y fórmula.

Nombre	Empresa	Determinación	Fórmula
Dodecil benceno sulfato de sodio	Fluka (Suiza)	Detergentes aniónicos	
Azul de metileno	BDH (Gran Bretaña)	Detergentes aniónicos	
Hexametilentetramina	Scharlau (España)	Turbidez	

Los demás reactivos utilizados fueron: ácido clorhídrico, ácido fosfórico, cloroformo, hidróxido de sodio, sulfato de hidracina, tiosulfato de sodio, yodato de potasio y yoduro de potasio (Scharlau - España); ácido sulfúrico y ácido acético (Panreac - España); almidón

soluble, dicromato de potasio, cromato de potasio, fenolftaleína y persulfato de potasio (Probus - España).

Las disoluciones fueron preparadas en agua destilada – desionizada MilliQ (18.2 MΩ cm).

1.2. Instrumentos.

Para llevar a cabo las determinaciones analíticas se utilizaron los siguientes instrumentos:

- Espectrofotómetro UV- visible *Varian Cary 300BIO*, equipado con una cubeta de cuarzo de 0.3 ml de volumen y un paso óptico de 10 mm, y termostato.

- Espectrofotómetro UV- visible *Shimadzu UV-120-02*, equipado con cubetas de metacrilato de volumen 4.2 ml y paso óptico 10 mm.

- Espectrofotómetro de plasma de argón acoplado inductivamente (ICP-AES) *Perkin Elmer-2000*, equipado con un automuestreador *Perkin-Elmer AS90*.

En la Tabla 2.2 se agrupan las condiciones instrumentales para cada uno de los elementos determinados mediante ICP-AES.

Tabla 2.2. Condiciones instrumentales utilizadas para el análisis de los distintos elementos mediante ICP-AES.

Parámetro	Na	K	Ca	Mg	P
λ (nm)	589.6	766.5	393.4	279.6	213.6
Potencial del fotocátodo (V)	600	600	400	400	750
Velocidad de aspiración (ml min ⁻¹)	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
Altura de observación (mm)	15	15	15	15	15
Tiempo de lectura (ms)	200	200	200	200	200
Flujo argón plasmógeno (l min ⁻¹)	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
Flujo argón auxiliar (l min ⁻¹)	15	15	15	15	15
Radiofrecuencia (W)	1000	1000	1000	1000	1000

- Fluorímetro *Sim-Aminco*, equipado con cubetas de 4.2 ml y termostato.

- Analizador de carbono orgánico total *Shimadzu TOC-5000-A*, equipado con un inyector automático *Shimadzu ASI-5000A*.

- pH-metro *Crison Basic 20*.

- Conductímetro *Crison GLP 32*.

1.3. Muestras.

1.3.1. Tipos de muestras.

Para este estudio se usaron los siguientes tipos de muestras:

- agua gris no tratada: agua gris procedente de las duchas y lavabos de las habitaciones del hotel, que no ha sido sometida a ningún tipo de tratamiento.

- agua gris tratada: agua gris procedente de las duchas y lavabos de las habitaciones del hotel, que ha sido sometida a los procesos de filtración, sedimentación y desinfección con hipoclorito de sodio descritos en el *Capítulo 1*.

- agua gris de salida del sistema: sólo para el Hotel Valentín; resultado de la mezcla del agua gris tratada con el caudal de rechazo de la planta de osmosis inversa.

- agua gris doméstica: agua gris procedente de la ducha, obtenida a partir de cantidades controladas de agua y detergentes (en proporción final aproximada de 1 g l⁻¹ de un gel de ducha comercial) por distintos voluntarios que han colaborado en este estudio. Con el fin de obtener muestras representativas de la composición media de las distintas fases de la ducha, el desagüe de la bañera se mantenía cerrado y la muestra se tomaba al final.

- agua gris de la lavandería: procedente de la lavandería del Hotel Valentín.

- agua potable: agua procedente de la red de distribución municipal.

1.3.2. Toma de muestras.

Todas las muestras se tomaban en frascos de vidrio previamente esterilizados en autoclave (40 min. a 120 °C). Los puntos de muestreo seleccionados para el presente estudio han sido:

- agua gris no tratada: distinguiremos entre los dos hoteles. Hotel Brasilia: a la entrada del depósito colector, antes de cualquier tratamiento. Hotel Valentín: a la salida del depósito colector; por tanto, después de la sedimentación y antes de la recirculación y primera cloración.

- agua gris tratada: distinguiremos entre los dos hoteles. Hotel Brasilia: se seleccionaron dos puntos, el depósito de la terraza y las cisternas de las habitaciones (directamente de la taza, después de descargar 1 vez la cisterna). Hotel Valentín: después de la filtración y antes de la mezcla con el rechazo de la ósmosis.

- agua gris de salida del sistema: sólo para el Hotel Valentín; recogida en las cisternas de las habitaciones (directamente de la taza, después de descargar 1 vez la cisterna).

- agua gris doméstica: directamente de la bañera.

- agua gris de la lavandería: a la salida del colector general de aguas residuales de la lavandería del Hotel Valentín.

- agua potable: del grifo de las habitaciones del hotel, después de haber dejado correr el agua durante unos minutos.

Las muestras fueron transportadas al laboratorio a temperatura ambiente en condiciones de oscuridad. Excepto el COT y los metales, que fueron analizados en muestras conservadas en nevera (4 °C), todos los parámetros se analizaron inmediatamente.

1.3.3. Tratamientos previos de las muestras.

Las muestras a analizar fueron previamente homogeneizadas y eventualmente diluidas si ello era preciso. Las determinaciones fueron llevadas a cabo sin más tratamientos previos que los que se indican a continuación:

- Para el carbono orgánico total: acidificar 15 ml de muestra con 1 ml de ácido fosfórico concentrado (85% p/v).

- Para los metales y fósforo total: acidificar 15 ml de muestra con 1 ml de ácido clorhídrico al 18% p/v (el pH resultante debe ser ≤ 2).

1.4. Fundamentos y procedimientos.

En este apartado se describe brevemente el fundamento y la forma de expresión de los resultados de los métodos de análisis utilizados para la determinación de las distintas variables seleccionadas, así como el procedimiento operatorio correspondiente [AOAC, 1990; APHA, 1992].

1.4.1. Turbidez.

Se determinó por medida nefelométrica de la difusión de luz provocada por las partículas en suspensión.

Procedimiento: en una cubeta de fluorimetría, fueron introducidos 3 ml de muestra convenientemente diluida (se puede diluir dentro de la misma cubeta). Se invirtió varias veces la cubeta para homogeneizar la muestra y se introdujo en el fluorímetro, leyendo la intensidad de radiación de 550 nm a 90°.

Como patrones se utilizan mezclas de sulfato de hidracina con hexametilentetramina. Se forma formacina ($\text{HN}=\text{N}-\text{CH}=\text{N}-\text{NH}_2$), que por agregación acaba formando una suspensión homogénea y estable. La turbidez formada al mezclar 5 ml de una disolución de sulfato de hidracina de 10 g l^{-1} con 5 ml de una disolución de hexametilentetramina de 100 g l^{-1} , mantenida a $25 \pm 3 \text{ }^\circ\text{C}$ durante 24 h y enrasada con agua a 100 ml, equivale (por definición) a 400 unidades nefelométricas de turbidez (UNT).

1.4.2. Sólidos en suspensión (SS).

Procedimiento: se filtró un volumen conocido de muestra a través de un filtro de fibra de vidrio (8 μm) previamente tarado, se secó en la estufa a 105 $^{\circ}\text{C}$ y se dejó enfriar en un desecador y se pesó. El incremento de masa se corresponde con la de los sólidos retenidos en el filtro. El resultado se expresa en mg l^{-1} .

1.4.3. Coliformes totales.

Procedimiento: mediante el equipo de filtración adecuado, previamente esterilizado en autoclave, se filtró un volumen conocido de muestra a través de un filtro de membrana de 0.45 μm , que retiene las bacterias coliformes. La membrana se incubó durante 24 h a 37 $^{\circ}\text{C}$ en una cápsula Petri que contiene el medio de cultivo adecuado para el desarrollo bacteriano, además de un indicador químico que a través de un cambio de color identifica la formación de las colonias (Figura 2.1).

Las muestras fueron convenientemente diluidas en los siguientes casos:

- elevados contenidos en sólidos en suspensión, lo cual dificulta la filtración, y/o
- elevado número de bacterias. Está establecido como adecuado para un recuento correcto un número de colonias comprendido entre 30 y 300).

El resultado se da en número de unidades formadoras de colonias por 100 ml de muestra (UFC/100 ml).

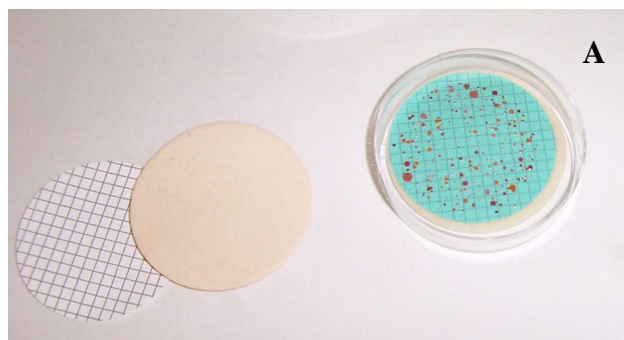


Figura 2.1. Material utilizado para el análisis microbiológico: (a) sistema de filtración; (b) membrana, disco de cartón nutriente y placa de cultivo con colonias.

1.4.4. pH.

Las medidas de pH se efectuaron mediante un electrodo de vidrio combinado previamente calibrado con dos patrones de pH = 7.00 y pH = 4.01.

En general, los tiempos de estabilización de las lecturas fueron más largos para el agua gris que para el agua potable o los patrones.

1.4.5. Detergentes aniónicos.

El azul de metileno, tinte catiónico, forma un par iónico con la materia activa aniónica (MA), que puede ser extraído en cloroformo. La intensidad de color azul en la fase orgánica es proporcional a la cantidad de par iónico extraído y por tanto a la cantidad de detergente presente en la muestra.

Procedimiento: en un embudo de decantación de 50 ml, se introducían entre 0.5 y 2.0 ml de muestra y agua hasta completar 10 ml. Se ajustaba el pH usando fenolftaleína como indicador. Se añadían 1 ml de cloroformo y 2.5 ml de una disolución de azul de metileno. Después de agitar durante 30 segundos, se separaba la fase orgánica y se introducía en otro embudo, para repetir la extracción dos veces más y después efectuar un lavado con 5 ml de agua de todos los extractos. Finalmente se recogía la fase orgánica en un matraz aforado de 10 ml y se enrasaba con cloroformo. Esta solución se introducía en una cubeta de cuarzo y se leía la absorbancia a 652 nm, usando cloroformo como blanco.

Como patrón se usa el sulfonato de alquilbenceno lineal, $R_{10-14}C_6H_4SO_3^-Na^+$ (DBS).

El resultado se expresa como mg DBS l^{-1} .

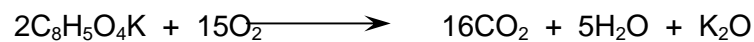
1.4.6. Demanda química de oxígeno (DQO).

Es la cantidad de oxígeno equivalente que contiene una muestra al ser sometida a un proceso químico de oxidación completa, normalmente mediante dicromato o permanganato.

Para el caso del dicromato, la DQO se cuantifica a partir del descenso de la concentración de cromato que tiene lugar como consecuencia de la oxidación de la muestra.

Procedimiento: en un recipiente adecuado, se introducían 750 µl de la mezcla cromato/ácido sulfúrico/catalizador (CuSO₄) y 250 µl de la muestra de agua a digerir. Se agitaba con cuidado la mezcla y se dejaba reaccionar durante 2 horas a 150 °C. Una vez fría, se medía la absorbancia a 436 nm.

Como patrón se usa hidrogenoftalato de potasio (HFK), siendo la equivalencia entre el mismo y el oxígeno la que viene dada por su reacción de combustión:



Los resultados se expresan en mg O₂ l⁻¹.

1.4.7. Carbono orgánico total (COT).

Es la cantidad total de carbono orgánico que contiene la muestra y se mide a partir del CO₂ formado en la combustión completa de la muestra.

Procedimiento: mediante un inyector automático, de cada muestra se introducían 10 µl en la cámara de reacción a 700 °C, donde tenía lugar la combustión de la muestra. El CO₂ producido era transportado al detector mediante una corriente de gas (argón o aire sintético libre de CO₂) y cuantificado por irradiación con radiación infrarroja (frecuencia = 2325 cm⁻¹). La energía absorbida, medida como diferencias de presión debidas a un cambio en la temperatura del gas, es proporcional a la densidad del gas, lo cual permite la cuantificación del gas formado en la combustión (CO₂).

El instrumento mide el carbono total (CT). Mediante la adición de ácido fosfórico y por purga con Ar se recupera el carbono inorgánico total (CI). La diferencia entre el CT y el CI es el COT.

Como patrones se usan hidrogenoftalato de potasio (C₈H₅O₄K) para el carbono orgánico y carbonato de sodio anhidro (Na₂CO₃) para el carbono inorgánico, tomándose la proporción de carbono en cada compuesto para calcular el carbono introducido en la disolución.

El resultado se expresa en mg C l^{-1} .

Hay estudios que muestran que tanto los valores de demanda química de oxígeno (DQO) como de demanda biológica de oxígeno ($\text{DBO}_{5/20}$) se ven afectados por el proceso de cloración, mientras que el carbono orgánico total (COT) no. Por ello, se considera que el COT representa mejor el contenido real de materia orgánica del agua gris [El-Rehaili, 1995].

1.4.8. Nitrógeno total (N_T).

Es el contenido total de nitrógeno que contiene la muestra. Incluye el nitrato, nitrito, amonio y nitrógeno orgánico.

Procedimiento: se digería la muestra con un oxidante fuerte (persulfato) a alta temperatura (1 hora a $100\text{ }^\circ\text{C}$ y 30 min. a $120\text{ }^\circ\text{C}$), transformando todos los compuestos nitrogenados en nitrato. Una vez frío, se añadía un reductor (sulfito) para eliminar el exceso de oxidante. Finalmente, se llevaba a cabo la determinación fotométrica de nitrato por reacción con 2,6-dimetilfenol en medio sulfúrico/fosfórico, midiendo la absorbancia del compuesto rosado a 385 nm .

Como patrón se usa nitrato de potasio (KNO_3).

Los resultados se expresan en mg N l^{-1} .

1.4.9. Conductividad.

Las medidas de conductividad se efectuaron mediante una célula de conductividad equipada con dos electrodos de Pt, previamente calibrada con dos patrones de $1413\text{ }\mu\text{S cm}^{-1}$ y 12.88 mS cm^{-1} .

1.4.10. Fósforo total (P_T) y metales: Ca, Mg, Na, K.

El análisis se llevó a cabo mediante espectrofotometría de plasma de Argón acoplado inductivamente (ICP-AES).

Como patrones se usan: CaCO_3 para el Ca; MgO para el Mg; NaCl para el Na; KCl para el K y KH_2PO_4 para el P.

Los resultados se expresan en mg l^{-1} de cada metal o fósforo.

2.- Resultados y discusión.

El agua gris no tratada tiene un aspecto muy variable que va desde completamente incolora y transparente hasta muy turbia, donde el color de las partículas que proporcionan la turbidez suele ser de tonalidad blanca/gris/marrón. El agua gris tratada también es turbia, y el color de las partículas es blanco-grisáceo (Figura 2.2). Estas partículas en suspensión forman coloides relativamente estables. Por ello, se puede decir que, en general, el agua gris se distingue bien de la potable, sin llegar a dar aspecto de suciedad (valoración personal).

En cuanto al olor, el agua gris recientemente recogida (no tratada) no huele, pero en condiciones anaeróbicas aparecen olores característicos y desagradables en pocas horas.

El agua gris tratada presenta un ligero olor que recuerda a los detergentes comerciales.



Figura 2.2. Aspecto del agua gris en las habitaciones del hotel.

Con el objeto de comprender mejor el origen de la contaminación de las aguas grises, en la Tabla 2.3 se muestran las aportaciones de distintas fuentes a varios parámetros típicos en aguas residuales domésticas [Almeida, 1999]. Como puede verse, después del váter, la cocina es claramente la que aporta mayor contaminación; además suele llevar determinados compuestos (aceites, grasas y sólidos) que dificultan notablemente su tratamiento. Es por ello por lo que normalmente no se recogen como agua gris. Obsérvese también el predominio de especies oxidadas de nitrógeno en agua gris (ducha), al contrario de lo que ocurre en el WC.

Tabla 2.3. Aportaciones (%) de distintas fuentes a varios parámetros típicos en aguas residuales domésticas [Almeida, 1999].

mg l ⁻¹	váter	ducha	cocina
DQO	44	6	23
NH ₃	97	0.7	0.3
NO ₃ ⁻	4	25	38

2.1. Comparación de aguas grises y residuales de distinta procedencia.

En la Tabla 2.4 se relacionan los valores medios de las distintas características de las muestras de agua gris producidas en los dos hoteles, aguas grises domésticas de ducha, de origen conocido (ver apartado 1.3.1 de muestras), juntamente con valores de la bibliografía. Con fines comparativos se incluye también una composición representativa del agua residual (tanto depurada como no tratada) con contenido fecal (aguas negras) del municipio de Palma de Mallorca.

En términos generales, el agua gris es relativamente baja en sólidos en suspensión y turbidez, lo cual indica que buena parte de los contaminantes están en disolución [Al-Jayyousi, 2003]. Las muestras de agua gris tomadas en los hoteles que forman parte de este estudio tienen valores de turbidez y SS inferiores a los publicados por otros autores para aguas del mismo tipo [Eriksson, 2002; Casanova, 2001].

Por lo que respecta a los coliformes totales, el agua gris se ha mostrado como bacteriológicamente muy contaminada. Los valores promedio han sido del orden de 10⁶ – 10⁷ UFC/100 ml, situados en la zona baja del intervalo obtenido de la bibliografía. Como se puede observar, los valores de coliformes totales en aguas grises son próximos al límite inferior publicado para aguas negras (con contenido fecal). Por otra parte, se ha descrito

que el número de coliformes totales puede aumentar en un orden de magnitud cuando en el hogar viven niños (limpieza de pañales y de los propios bebés en la bañera) [Rose, 1991; Surendran, 1998; Nolde, 1999; Casanova, 2001; Lazarova, 2003]. Este hecho, que probablemente también se dé en el hotel, no aparece reflejado en el número de coliformes detectados. Posiblemente, el incremento no se observa por efectos de la mezcla de las aguas procedentes de las distintas habitaciones.

Tabla 2.4. Comparación de las características del agua gris no tratada producida en los hoteles con otros tipos de aguas residuales: entrada = agua fecal de entrada a la depuradora municipal; salida = agua de salida de la depuradora municipal (fuente: EMAYA); doméstica = ver apartado 1.3.1 de muestras; bibliografía = composición del agua gris según diversos autores [Christova-Boal, 1996; Eriksson, 2002].

	Brasilia	Valentín	Entrada	Salida	Doméstica	Bibliografía
SS (mg l ⁻¹)	45.6	38.2	320	45	18.6	48 – 120
pH	7.36	6.78	8.0	7.6	7.89	6.4 – 8.1
DQO (mg O ₂ l ⁻¹)	146.5	72.7	1075	150	160.7	100 – 400
DBO _{5/20} (mg O ₂ l ⁻¹)	-	-	400	45	-	75 - 200
COT (mg C l ⁻¹)	53.8	41.0	290	-	71.1	40 – 100
P _T (mg P l ⁻¹)	0.34	2.3	15.0	11.5	-	0.1 – 1.8
N _T (mg N l ⁻¹)	8.7	4.1	85	35	13.9	5 – 20
UFC/100 ml	1.05·10 ⁷	1.14·10 ⁶	10 ⁵ –10 ⁶	-	1.41·10 ⁶	500–2.4·10 ⁷

El resto de los parámetros determinados se sitúan dentro de los intervalos obtenidos de la bibliografía, siendo destacables los siguientes puntos:

- La demanda química de oxígeno del agua gris del Hotel Brasilia presenta unos valores muy próximos a la demanda correspondiente al agua de salida de la planta depuradora, lo cual nos indica que desde el punto de vista de contaminantes con carácter reductor ambos efluentes presentan contenidos similares. Por el contrario, el agua gris el Hotel Valentín presenta una DQO que es la mitad que la del Hotel Brasilia.

- Se han detectado cantidades bajas pero significativas de fósforo en agua gris, y estos niveles aumentan en un factor del orden de 10 cuando el agua es negra. Durante el proceso de depuración de las aguas negras, el efluente de salida presenta un contenido en fósforo inferior al de entrada, pero aún así muy por encima del agua gris.
- El nitrógeno total de las aguas grises es claramente superior al nitrógeno de las aguas potables (ver Tablas 2.5 y 2.6) lo cual, en parte, se justifica por la presencia de compuestos nitrogenados en los productos de higiene corporal (por ejemplo urea). Al igual que en el caso del fósforo, la presencia de materiales fecales multiplica este parámetro.

Con referencia a los valores correspondientes al agua gris doméstica, que podemos clasificar como “semisintética”, exceptuando los sólidos en suspensión y la turbidez, los valores obtenidos también se sitúan dentro de los intervalos de la bibliografía.

Considerando estos datos en su conjunto, se concluye que en el agua gris constituye un medio adecuado para la proliferación bacteriana, especialmente durante los primeros días, ya que los valores de P_{total} y N_{total} pueden actuar como reactivos limitantes de la biodegradación y multiplicación del número de bacterias. De hecho, para llevar a cabo un tratamiento biológico satisfactorio se ha recomendado la adición de estos nutrientes (juntamente con otros elementos traza, principalmente Cu y Zn) [Diaper, 2001; Jefferson, 2001; Al-Jayyousi, 2003].

2.2. Variación de la composición del agua gris en el sistema de reutilización.

Los resultados obtenidos para los dos hoteles se resumen en las Tablas 2.5 y 2.6. Cabe destacar la elevada dispersión de la mayoría de las variables (altos valores de desviación estándar), lo cual indica una gran variación de la composición química entre las muestras, debida a los factores anteriormente comentados. Obsérvese que esta variación es menor para las muestras de salida. Como se ha indicado, este hecho puede atribuirse a procesos de mezcla de los caudales de agua gris durante el tratamiento, almacenamiento y transporte a través del sistema de reutilización.

Como era de prever, los valores para agua gris no tratada son claramente superiores a los de agua gris tratada. Estas disminuciones son consecuencia de los procesos de filtración y sedimentación, que eliminan gran cantidad de materia orgánica (que ya no aportará turbidez, ni podrá ser oxidada en la determinación de la DQO ni del COT), y de la cloración, que oxida compuestos reductores que no aparecerán en la DQO.

Tabla 2.5. Valores medios para las características físico-químicas del agua gris procedente del Hotel Brasilia. n = número de determinaciones; s = desviación estándar.

		Media	n	s	máximo	mínimo
pH	agua gris no tratada	7.36	40	0.19	8.02	7.01
	agua gris tratada	7.90	30	0.57	9.46	7.23
	agua potable	7.72	14	0.16	8.01	7.62
SS (mg l ⁻¹)	agua gris no tratada	45.6	40	20.9	126.1	14.0
	agua gris tratada	16.5	30	4.0	23.0	6.9
	agua potable	0.0	14	0.0	0.0	0.0
Turbidez (UNT)	agua gris no tratada	24.3	40	37.4	74.0	7.1
	agua gris tratada	18.2	30	7.7	41.0	9.2
	agua potable	0.7	25	0.90	2.1	0.0
COT (mg C l ⁻¹)	agua gris no tratada	53.8	40	37.4	186.7	14.5
	agua gris tratada	40.3	30	7.7	55.1	18.6
	agua potable	0.15	15	0.14	0.5	0.0
DQO (mg O ₂ l ⁻¹)	agua gris no tratada	146.5	40	94.5	440.9	27.3
	agua gris tratada	78.1	30	36.2	169.7	14.1
	agua potable	2.1	12	1.1	3.9	0.0
N total (mg N l ⁻¹)	agua gris no tratada	8.7	40	7.1	39.7	1.0
	agua gris tratada	7.6	30	5.3	23.3	1.0
	agua potable	4.3	12	1.7	6.8	1.2
Detergentes*	agua gris no tratada	15.2	27	14.4	50.0	0.0
	agua gris tratada	6.1	16	4.0	11.6	0.0
Ca (mg l ⁻¹)	agua gris no tratada	48.3	40	6.9	59.9	33.2
	agua potable	48.5	10	7.0	58.6	35.4
Mg (mg l ⁻¹)	agua gris no tratada	10.8	40	1.8	14.8	7.2
	agua potable	10.5	10	1.2	13.5	7.9
Na (mg l ⁻¹)	agua gris no tratada	106.0	40	35.9	245.1	73.8
	agua potable	24.6	10	7.2	34.4	19.7
K (mg l ⁻¹)	agua gris no tratada	6.2	40	1.7	8.4	2.9
	agua potable	4.1	10	2.0	6.1	1.8
P (mg l ⁻¹)	agua gris no tratada	0.34	40	0.50	2.3	0.03
	agua potable	0.0	10	0.01	0.01	0.00

*Detergentes aniónicos, expresados como mg DBS l⁻¹, donde DBS es el dodecibenceno sulfato de sodio.

Tabla 2.6. Valores medios para las características físico-químicas del agua gris procedente del Hotel Valentín. n = número de determinaciones; s = desviación estándar.

		Media	n	s	máximo	mínimo
pH	agua gris no tratada	6.78	30	0.43	7.70	5.92
	agua gris tratada	6.82	30	0.43	7.93	6.25
	agua potable	7.14	25	0.33	7.87	6.52
	rechazo ósmosis	2.52	13	0.17	2.68	2.22
	salida sistema	6.55	30	0.64	7.64	5.11
SS (mg l ⁻¹)	agua gris no tratada	27.6	30	7.4	53.0	18.9
	agua gris tratada	30.1	30	19.5	96.7	12.5
	salida sistema	5.1	30	3.0	13.6	0.0
Turbidez (UNT)	agua gris no tratada	38.8	30	21.8	82.4	8.4
	agua gris tratada	37.4	30	21.2	74.3	15.7
	salida sistema	5.1	30	2.9	10.4	0.2
COT (mg C l ⁻¹)	agua gris no tratada	41.0	30	12.5	69.5	25.3
	agua gris tratada	32.5	30	9.5	47.0	13.5
	salida sistema	16.3	30	5.9	30.0	3.8
DQO (mg O ₂ l ⁻¹)	agua gris no tratada	70.7	30	50.1	201.8	8.5
	agua gris tratada	54.6	30	38.3	137.7	4.9
	salida sistema	28.6	30	22.8	102.7	0.0
N total (mg N l ⁻¹)	agua gris no tratada	4.1	30	1.5	7.3	0.9
	agua gris tratada	4.2	30	2.7	14.2	1.9
	salida sistema	0.8	30	0.7	2.4	0.0
Conductividad (μS cm ⁻¹)	agua gris no tratada	921	30	261	1500	434
	agua gris tratada	1098	30	368	2050	267
	agua potable	726	25	210	980	343
	rechazo ósmosis	2683	13	414	3360	2140
	salida sistema	1628	30	386	2520	790
Ca (mg l ⁻¹)	agua gris no tratada	36.7	25	4.5	49.9	30.6
	agua potable	34.0	25	6.0	43.6	22.8
	rechazo ósmosis	57.1	14	14.6	72.1	25.6
	salida sistema	49.7	24	8.2	64.0	34.9
Mg (mg l ⁻¹)	agua gris no tratada	9.8	25	1.6	12.2	7.8
	agua potable	9.4	25	2.2	13.0	5.6
	rechazo ósmosis	15.7	14	4.0	21.4	10.2
	salida sistema	13.7	24	2.8	18.6	9.0
K (mg l ⁻¹)	agua gris no tratada	18.6	25	4.6	38.6	15.1
	agua potable	11.0	25	1.9	15.2	7.4
	rechazo ósmosis	20.8	14	3.4	26.3	14.4
	salida sistema	20.6	24	2.9	26.9	15.0
P (mg l ⁻¹)	agua gris no tratada	2.3	25	0.4	3.6	1.8
	agua potable	0.4	25	0.1	1.1	0.05
	rechazo ósmosis	0.9	14	0.1	1.5	0.6
	salida sistema	1.3	24	0.2	1.6	0.9

A continuación se comentan cada uno de los parámetros determinados en agua gris no tratada y tratada.

2.2.1. Turbidez y sólidos en suspensión.

- Brasilia: los valores medios obtenidos han sido, para agua gris no tratada y tratada respectivamente: 24.3 frente a 18.2 UNT y 45.6 frente a 16.5 mg l⁻¹. Las disminuciones entre el agua gris no tratada y tratada, debidas fundamentalmente a los procesos de filtración y sedimentación, han sido del 65% para los SS y del 25% para la turbidez.
- Valentín: los valores medios obtenidos han sido, para agua gris no tratada y tratada respectivamente: 38.8 frente a 32.0 UNT y 38.2 frente a 27.3 mg l⁻¹. Las disminuciones entre el agua gris no tratada y tratada, debidas fundamentalmente a los procesos de sedimentación y filtración, han sido del 28% para los SS y del 18% para la turbidez.

Las diferencias en los porcentajes de reducción entre los dos parámetros son debidas a la diferente naturaleza de las partículas implicadas en cada caso. Los sólidos en suspensión incluyen pelos y otros materiales que quedan retenidos en los filtros; en cambio, la turbidez incluye a coloides y otros materiales (la combinación de coloides y surfactantes - de los detergentes- puede estabilizar la fase sólida, por adsorción de los surfactantes sobre la superficie de los coloides) que pueden superar los filtros.

Los porcentajes de reducción para el Valentín han sido inferiores debido a que las muestras se tomaron después de haber pasado por el depósito de sedimentación.

En cuanto al impacto estético de estas dos características, si el agua se reutiliza para la descarga de los inodoros, se puede disimular con el color de las tazas de los váteres (los colores claros hacen menos visible la turbidez)

2.2.2. Coliformes totales.

Como ya se ha comentado en el apartado 2.1 del presente capítulo, el agua gris no tratada se encuentra bacteriológicamente muy contaminada. Los valores encontrados en cada caso, $1.05 \cdot 10^7$ (Brasilia) y $1.14 \cdot 10^6$ (Valentín) UFC/100 ml confirman esta afirmación, aunque se sitúan en la zona baja del intervalo que se da en la bibliografía. No obstante, después del tratamiento de cloración (agua gris tratada), el recuento de coliformes totales fue siempre negativo para concentraciones de cloro residual superiores a 0.5 mg Cl₂ l⁻¹.

2.2.3. pH.

El pH es el parámetro que presenta un menor coeficiente de variación. Se ha observado que el agua gris tratada tiene un pH mayor que la no tratada. Ello se puede atribuir, en parte, a la acción del hipoclorito introducido como desinfectante. Por un lado, su hidrólisis basifica el medio, aunque por efecto de la dilución esta contribución es mínima. Por otro, y tal vez de mayor importancia, el hipoclorito añadido inhibe la actividad bacteriana, cuyo metabolismo lleva asociado una disminución del pH. No obstante, los incrementos de pH se ven minimizados por el hecho de que el agua gris contiene sistemas ácido-base conjugados que estabilizan el pH en torno a la neutralidad. Wistrom y colaboradores han publicado un incremento de 0.2 unidades de pH asociado a la cloración de aguas grises. Para el Hotel Brasilia, la media de los valores registrados presenta un incremento de 0.54 unidades de pH, y a pesar de la dispersión de los datos, de acuerdo con el test para la comparación de dos medias experimentales [Miller, 2002], se puede afirmar que estas medias son diferentes con una probabilidad del 95%. En el caso del Hotel Valentín, el pH a la entrada del sistema es más bajo debido a la actividad bacteriana en el depósito de sedimentación, y por este mismo motivo no se observan aquellas diferencias.

La mezcla del agua gris tratada con un efluente con un pH muy bajo, como es el caso del rechazo de la ósmosis (pH = 2.52), da como resultado un agua de salida con un pH inferior al del agua gris no tratada (6.55 frente a 6.78).

2.2.4. Detergentes aniónicos.

Los detergentes aniónicos, que sólo se determinaron en el Hotel Brasilia, son rápidamente degradados por los microorganismos. Además, precipitan en el sedimentador junto con el Ca (y Mg), resultando una reducción global del 60% entre las muestras de agua gris no tratada (15.2 mg l⁻¹) y agua gris tratada (6.1 mg l⁻¹).

2.2.5. Demanda Química de Oxígeno (DQO).

- Brasilia: los valores medios obtenidos han sido 146.5 mg O₂ l⁻¹ para el agua gris no tratada y 78.1 mg O₂ l⁻¹ para la tratada. El porcentaje de reducción es por tanto del 47%.
- Valentín: los valores medios obtenidos han sido 70.7 mg O₂ l⁻¹ para el agua gris no tratada y 54.6 mg O₂ l⁻¹ para la tratada. El porcentaje de reducción es por tanto del 23%.

En ambos casos los valores obtenidos para la DQO han sido muy variables. Las disminuciones fueron debidas a la acción oxidante del hipoclorito y a los procesos de filtración y sedimentación. El valor para el Hotel Valentín ha sido mucho menor probablemente debido a que las muestras se tomaron después de haber pasado por el depósito de sedimentación.

2.2.6. Carbono orgánico total (COT).

Los valores promedio obtenidos para agua no tratada (53.8 mg C l⁻¹ para el Brasilia y 41.0 mg C l⁻¹ para el Valentín) son menores que los aportados por la bibliografía para sistemas de reutilización similares (agua procedente de duchas y lavabos), donde se han encontrado valores del orden de 100 mg C l⁻¹ [Eriksson, 2002]. Para el agua gris tratada, los valores obtenidos (40.3 mg C l⁻¹ para el Brasilia y 32.5 mg C l⁻¹ para el Valentín) suponen unos porcentajes de reducción con respecto al agua no tratada muy similares en ambos casos (20 – 25%), debidos fundamentalmente a los procesos de filtración y sedimentación.

2.2.7. Nitrógeno total (N_T).

Los valores obtenidos, tal y como era de esperar, son bajos en ambos casos (8.7 mg N l⁻¹ para el Brasilia y 4.1 mg N l⁻¹ para el Valentín). En el Hotel Brasilia se ha observado un incremento del contenido de nitrógeno del agua gris con respecto al agua potable (8.7 frente a 4.3 mg N l⁻¹). Experimentos realizados con muestras de agua gris de origen controlado permiten concluir que el incremento del nitrógeno total en el agua gris respecto del agua potable se puede justificar por los aditivos de los geles (pueden contener urea y derivados).

2.2.8. Fósforo total (P_T).

- Brasilia: se detectó la presencia de fósforo en agua gris (media 0.34 mg l⁻¹) aunque no en todas las muestras. Por otra parte, no se encontró en agua potable; se cree que esta pequeña diferencia procede de la suciedad y de los geles (que pueden contener fosfatos). Distinto sería si se incluyeran las aguas de la lavandería, que normalmente presentan altos contenidos en fosfatos.
- Valentín: las cantidades de fósforo detectadas fueron muy superiores (media 2.3 mg l⁻¹). Aunque se encontró cierta cantidad en agua potable (1.0 mg l⁻¹), el incremento debe explicarse en términos similares a los anteriores, fundamentalmente a la aportación de los jabones y geles utilizados y a la suciedad.

2.2.9. Metales.

- Brasilia: se determinaron el Ca y el Mg tanto del agua potable como del agua gris tratada, con el objeto de completar su caracterización y observar las posibles diferencias entre ambas. Los valores obtenidos en agua gris tratada para el Ca y el Mg fueron 48.3 y 10.8 mg l⁻¹ respectivamente, mientras que en agua potable Ca 48.5 y Mg 10.5 mg l⁻¹, no observándose diferencias significativas entre los dos tipos de aguas. Por otro lado, cabe comentar que el valor de dureza es menor al habitual en el entorno de Palma de Mallorca, ya que el agua potable consumida en el hotel se somete a un tratamiento descalcificador previo.

Por su parte, se observó un fuerte incremento para el sodio (24.6 mg l⁻¹ en agua potable frente a 106.0 mg l⁻¹ en agua gris no tratada). El sodio está presente en grandes cantidades en geles, etc. como NaCl y como contraión de la mayoría de sales.

El potasio (K), si bien se encuentra en menor cantidad, también aumenta por el mismo motivo (4.1 frente a 6.2 mg l⁻¹), pero no tanto porque su presencia en los productos de limpieza e higiene es mucho menor.

- Valentín: igual que en el caso anterior, no se observaron diferencias significativas en los contenidos de Ca, Mg entre el agua potable y el agua gris no tratada. Los valores en agua gris fueron 36.7 y 9.8 mg l⁻¹ respectivamente. Por su parte, el K sí experimenta un incremento (de 11.0 a 18.6 mg l⁻¹) debido a que actúa como contraion en algunas sales presentes en los jabones y productos de limpieza.

Las concentraciones de todos los metales se ven fuertemente incrementadas en el agua salida del sistema debido a la aportación del rechazo de la ósmosis, caudal con un elevado contenido en los mismos debido al propio proceso de ósmosis inversa.

2.2.10. Conductividad.

Los valores de conductividad guardan relación directa con la concentración iónica total. Los valores obtenidos son coherentes con esta afirmación. Así, el agua potable (726 μS cm⁻¹) presenta la conductividad más baja, que aumenta en el agua gris no tratada (921 μS cm⁻¹) por la aportación de los jabones. La desinfección con hipoclorito de sodio supone un aporte adicional de sodio al agua gris tratada, aumentando la conductividad hasta 1098

$\mu\text{S cm}^{-1}$. Por su parte, la ósmosis del agua potable supone la generación de un caudal de rechazo que concentra la mayor parte de iones del efluente original, resultando una conductividad muy elevada ($2683 \mu\text{S cm}^{-1}$). La mezcla de este caudal con el agua gris tratada da como resultado un agua gris con unos parámetros generales (turbidez, SS, DQO, COT) claramente más bajos que el agua gris tratada, debido a la dilución que provoca, excepto para el caso de los iones, que aumentan considerablemente, llegando a una conductividad final de $1628 \mu\text{S cm}^{-1}$.

2.3. Comparación de los resultados obtenidos en los dos hoteles.

Las principales diferencias entre los dos sistemas estudiados residen en la presencia del depósito de sedimentación previo y en la mezcla del agua gris tratada con el rechazo de una planta de ósmosis de agua potable en el Hotel Valentín. Debido a la sedimentación se obtiene un agua gris con una menor carga contaminante (sobretudo en la DQO). Los valores de pH son también significativamente menores (6.78 frente a 7.36), debido al metabolismo aeróbico de los microorganismos (este hecho también fue observado por Dixon y col. [Dixon, 1999b]).

Los porcentajes de reducción debido al tratamiento, como era de esperar, no fueron muy elevados. En general fueron inferiores para el caso del Valentín, tal como se aprecia en la Tabla 2.7, lo cual se puede atribuir al proceso de sedimentación en el depósito colector. Por otro lado, dichos porcentajes son relativamente bajos en comparación con los que se obtienen mediante otros tipos de tratamientos (por ejemplo biológicos), lo cual puede ser debido a que la mayor parte de la materia orgánica presente en agua gris lo está en forma coloidal [Ramon, 2004] y disuelta [Al-Jayyousi, 2003], que supera los filtros.

Tabla 2.7. Porcentajes de reducción (%) para algunos parámetros debido al tratamiento.

Parámetro	Brasilia	Valentín
Turbidez, UNT	25	18
SS, mg l^{-1}	64	28
COT, mg C l^{-1}	25	20
DQO, $\text{mg O}_2 \text{l}^{-1}$	47	23

2.4. Estudio quimiométrico.

Actualmente, los métodos de análisis utilizados en Química Analítica facilitan la recogida de grandes cantidades de datos. En este trabajo se han determinado varias variables para cada muestra, lo cual ha proporcionado datos multivariantes. Cada muestra se caracterizará por un conjunto de medidas que podrán ser comparadas gráficamente de dos en dos, o incluso en grupos de 3, pero no más. La Quimiometría, definida como la aplicación de métodos matemáticos a la solución de problemas químicos, dispone de herramientas para el tratamiento simultáneo de estos datos [Miller, 2002]. Una de las herramientas quimiométricas más usadas es el Análisis de Componentes Principales (ACP). El ACP permite agrupar la información contenida en los datos de forma que se concentre en unas pocas variables y se elimine la información redundante, facilitando la elucidación de pautas y relaciones entre las muestras.

A continuación se lleva a cabo el estudio de correlación entre las variables y la aplicación del ACP.

2.4.1. Correlación entre variables.

La correlación entre variables es en realidad el resultado de comparar gráficamente y dos a dos todas las variables para un conjunto de muestras. El número utilizado para decidir la existencia o no de relaciones entre variables es el coeficiente de correlación (r).

En las tablas 2.8, 2.9 y 2.10 se muestran las correlaciones obtenidas para el agua gris doméstica, agua gris no tratada del Hotel Brasilia y agua gris no tratada del Hotel Valentín. Se han utilizado los datos de la Tabla 2.4, y se han considerado como correlacionadas las variables con un valor de $r > 0.60$. En términos generales, se observan las siguientes relaciones:

- Existe una elevada y lógica correlación entre la turbidez y los sólidos en suspensión ($r = 0.84, 0.89$ y 0.73).

- El carbono orgánico total (COT) y la demanda química de oxígeno (DQO) están fuertemente relacionados ($r = 0.94, 0.95$ y 0.88).

- La turbidez y los sólidos en suspensión están también correlacionados con el COT y la DQO ($r = 0.60 - 0.80$), ya que todos ellos son indicadores de la cantidad de materia orgánica presente en el agua, que en parte es responsable de su turbidez.

- El nitrógeno no presenta relación con ningún otro parámetro determinado.

- El número de microorganismos presenta una correlación negativa con los valores de pH ($r = -0.90$ y -0.62). Esta relación se explica si se tiene en cuenta el metabolismo ácido de los microorganismos aerobios. El pH de muestras de agua gris sintética estéril fue 8.6; este valor está en consonancia con la bibliografía, que da un intervalo de pH = 8.5 – 8.8 [Jefferson, 1999; Surendran, 1998]. En cambio, muestras muy contaminadas pueden llegar a valores de pH inferiores a 7. Esta correlación inversa entre los valores de pH y el número de microorganismos permite explicar el hecho descrito por Dixon y col. [Dixon, 1999b] de que el pH del agua gris disminuye con el tiempo de almacenamiento.

- El pH no muestra correlaciones con ningún otro parámetro (además del arriba comentado).

- Los coliformes totales presentan también cierta relación con la cantidad de materia orgánica presente en el agua, expresada como COT y DQO. El hecho de que esta relación sea baja indica que una parte importante de la materia orgánica presente en el agua gris no está asociada a los microorganismos.

No se observaron correlaciones significativas en el agua gris no tratada del Hotel Valentín. Este hecho puede ser debido a que las muestras se tomaron después de haber pasado por el sedimentador, que tiene un tiempo de residencia aproximado de 12 horas. Durante este tiempo la acción bacteriana degrada la materia orgánica presente en el agua gris y es probable que por ello las relaciones entre variables no se manifiesten del mismo modo que en agua gris recientemente recogida.

Tabla 2.8. Matriz de correlación para algunas de las variables determinadas en agua gris doméstica.

	<i>Turbidez</i>	<i>SS</i>	<i>DQO</i>	<i>COT</i>	<i>N_T</i>	<i>pH</i>	<i>UFC/100 ml</i>
Turbidez	1						
SS	0,84	1					
DQO	0,79	0,63	1				
COT	0,76	0,55	0,94	1			
N _T	0,29	0,22	0,12	0,21	1		
pH	-0,16	0,00	-0,53	0,24	0,03	1	
UFC/100 ml	0,21	0,01	0,56	0,66	0,10	-0,90	1

Tabla 2.9. Matriz de correlación para las variables determinadas en agua gris no tratada del Hotel Brasilia.

	<i>Turbidez</i>	<i>SS</i>	<i>DQO</i>	<i>COT</i>	<i>N_T</i>	<i>pH</i>	<i>UFC/100 ml</i>
Turbidez	1						
SS	0,89	1					
DQO	0,68	0,80	1				
COT	0,61	0,77	0,95	1			
N _T	-0,08	0,01	0,12	0,34	1		
pH	-0,13	-0,30	-0,40	-0,42	-0,42	1	
UFC/100 ml	0,50	0,19	0,02	0,05	0,03	-0,62	1

Tabla 2.10. Matriz de correlación para las variables determinadas en agua gris no tratada procedente de la lavandería del Hotel Valentín.

	<i>Turbidez</i>	<i>SS</i>	<i>DQO</i>	<i>COT</i>	<i>N_T</i>	<i>pH</i>	<i>UFC/100 ml</i>
Turbidez	1						
SS	0,73	1					
DQO	0,53	0,66	1				
COT	0,69	0,65	0,88	1			
N _T	-0,02	-0,10	0,29	0,33	1		
pH	-0,38	-0,01	-0,03	-0,05	0,03	1	
UFC/100 ml	0,49	0,55	0,29	0,47	-0,23	-0,41	1

2.4.2. Análisis de componentes principales (ACP).

Dado un conjunto de muestras en el que se han determinado múltiples variables, y si existe correlación entre dichas variables, el ACP consigue concentrar la información de las variables originales en 2 ó 3 nuevas variables, denominadas *componentes principales* (CP), de forma que puedan ser comparadas con facilidad y así permitir elucidar pautas y relaciones entre las mismas.

Para llevar a cabo el ACP, en primer lugar hay que normalizar los datos obtenidos. Para ello, y para cada variable, a cada valor se le restó el promedio y fue dividido por la desviación estándar. Esta operación tiene por objeto aproximar en la escala los valores de las distintas variables para poder compararlas, ya que por su distinta naturaleza presentan valores muy distintos (por ejemplo, 10^6 UFC/100 ml frente a 8.7 mg N l^{-1}).

En segundo lugar se lleva a cabo una combinación lineal de las variables originales para obtener el mismo número de componentes principales, de forma que la primera componente principal (CP1) recoge la mayor parte de la información o varianza contenida en el conjunto de los datos, la segunda (CP2) recoge la siguiente mayor parte de la variación, y así sucesivamente. Por consiguiente, cuando haya correlación, el número de CP útiles será mucho menor que el número de variables originales. Las cargas (*loadings*) son los coeficientes de las combinaciones lineales para cada variable, mientras que las puntuaciones (*scores*) son los valores de las CP resultado de dichas combinaciones lineales

[Jackson, 1991; Massart, 1997; Miller, 2000].

Tanto la normalización de los datos como las operaciones matemáticas del ACP se han llevado a cabo mediante el programa informático "The Unscrambler 7.0" (Camo, Noruega),

2.4.2.1. Asociación entre variables.

El análisis de componentes principales (ACP) se ha utilizado con éxito en muestras de agua [Vega, 1998; Pansar-Kallio, 1999; Marqués, 2001; Rosen, 2001] para elucidar pautas y relaciones entre variables.

Los resultados obtenidos han sido similares para los tres tipos de agua estudiados (tablas 2.11, 2.12 y 2.13). Los valores subrayados corresponden a las contribuciones significativas de las variables originales. En líneas generales, 3 CP permitieron explicar la

mayor parte de la información (85 - 94%) contenida en los datos, siendo el resto de la variación asignable al error aleatorio. El primer CP (CP1) está relacionado con la cantidad de materia orgánica del agua gris, y explica el 49 - 55% de la varianza de los datos. El CP2 y el CP3 presentan porcentajes en torno al 20%, contando uno con la participación básica del nitrógeno total (N_T), mientras que el otro representa la relación entre el pH y los coliformes totales. Así, en NT ha resultado ser un parámetro independiente en agua gris.

Tabla 2.11. Cargas de las variables originales sobre los distintos componentes principales para el agua gris doméstica.

	CP1	CP2	CP3	CP4	CP5	CP6	CP7
Turbidez	<u>0.414</u>	0.385	-0.081	-0.103	0.730	-0.273	-0.234
SS	0.332	0.492	-0.183	0.706	-0.258	0.162	0.154
DQO	<u>0.481</u>	0.041	-0.170	-0.405	-0.438	0.288	-0.547
COT	<u>0.492</u>	-0.042	-0.034	-0.385	-0.144	-0.181	0.744
N_T	0.132	0.239	<u>0.949</u>	-0.007	-0.133	-0.038	-0.069
pH	-0.329	<u>0.541</u>	-0.030	-0.368	0.153	0.619	0.236
UFC/100ml	0.347	<u>-0.506</u>	0.166	0.209	0.382	0.632	0.085
% Var. Expl.*	55.5	25.0	13.2	3.1	1.5	1.2	0.5
% Var. Acum.**	55.5	80.5	93.6	96.7	98.3	99.5	100.0

* Varianza explicada por cada componente principal.

** Varianza acumulada.

Tabla 2.12. Cargas de las variables originales sobre los distintos componentes principales para el agua gris no tratada del Hotel Brasilia.

	CP1	CP2	CP3	CP4	CP5	CP6	CP7
Turbidez	<u>0.457</u>	0.147	-0.314	-0.172	0.281	0.708	0.248
SS	<u>0.466</u>	-0.144	-0.191	-0.269	0.536	-0.533	-0.287
DQO	<u>0.442</u>	-0.369	-0.004	0.255	-0.441	0.235	-0.595
COT	<u>0.442</u>	-0.330	0.182	0.382	-0.096	-0.240	0.671
N_T	0.115	0.112	<u>0.863</u>	0.073	0.391	0.207	-0.166
pH	-0.366	<u>-0.435</u>	-0.238	0.553	0.525	0.177	-0.085
UFC/100ml	0.191	<u>0.715</u>	-0.172	0.613	0.036	-0.167	-0.130
% Var. Expl.*	55.1	19.2	17.3	5.1	2.5	0.6	0.2
% Var. Acum.**	55.1	74.3	91.6	96.7	99.2	99.8	100.0

* Varianza explicada por cada componente principal.

** Varianza acumulada.

Tabla 2.13. Cargas de las variables originales sobre los distintos componentes principales para el agua gris no tratada procedente de la lavandería del Hotel Valentín.

	CP1	CP2	CP3	CP4	CP5	CP6	CP7
Turbidez	<u>0.458</u>	-0.176	-0.180	-0.365	-0.498	-0.459	-0.368
SS	<u>0.418</u>	0.294	0.066	0.080	-0.254	-0.221	-0.172
DQO	<u>0.461</u>	-0.130	0.274	-0.240	-0.293	-0.689	0.278
COT	<u>0.448</u>	0.326	0.082	-0.151	0.620	0.145	-0.508
N _T	0.065	<u>0.718</u>	-0.358	0.336	-0.429	0.211	-0.103
pH	0.189	0.261	<u>0.840</u>	0.110	0.182	-0.448	0.667
UFC/100ml	0.345	-0.420	0.373	0.809	-0.018	0.020	-0.209
% Var. Expl.*	49.4	20.0	15.2	7.2	4.6	3.1	0.5
% Var. Acum.**	49.4	69.4	84.6	91.8	96.4	99.5	100.0

* Varianza explicada por cada componente principal.

** Varianza acumulada.

Para el caso del agua gris no tratada del Hotel Valentín, al no existir correlación entre las variables, no procede la realización del ACP.

En todos los casos se distinguen 3 aspectos principales que definen la composición del agua gris: materia orgánica, nitrógeno total y contaminación microbiológica.

2.4.2.2. Diferenciación entre tipos de muestras.

Por otro lado, el ACP ha permitido diferenciar varios tipos de agua gris a partir de unos pocos parámetros. En este caso, se trataron conjuntamente el agua gris procedente de la lavandería del Hotel Valentín y el agua gris procedente de duchas y lavabos de los dos hoteles. En la siguiente Tabla (Tabla 2.14) se recogen los valores medios obtenidos para estos tipos de muestras. A simple vista se aprecia que el agua gris procedente de la lavandería presenta una carga orgánica mucho más elevada que la de duchas y lavabos.

Tabla 2.14. Valores medios de las variables determinadas en las muestras estudiadas. Entre paréntesis, valores de la desviación estándar.

Variable	Lavandería	Duchas y lavabos	Conjunto de todos los datos
pH	10.7 (0.7)	7.3 (0.2)	8.6 (1.7)
Turbidez (UNT)	156 (61)	26 (20)	66 (71)
SS (mg l ⁻¹)	184 (56)	46(21)	88 (73)
COT (mg C l ⁻¹)	203 (97)	54 (37)	99 (93)
DQO (mg O ₂ l ⁻¹)	650 (390)	146 (95)	299 (325)
N _T (mg N l ⁻¹)	6.7 (3.7)	8.7 (7.1)	8.1 (6.3)
UFC/100ml	7·10 ⁵ (10 ⁶)	1·10 ⁷ (10 ⁷)	7·10 ⁶ (10 ⁶)

En la Tabla 2.15 se muestran las correlaciones obtenidas al tratar todos los datos conjuntamente. Además de las relaciones comentadas en el apartado 2.4.1, se observa una notable correlación entre el pH y variables asociadas a la materia orgánica. Como ejemplo para continuar la discusión se toman los sólidos en suspensión. Como puede verse (Figura 2.3), al tratar los dos grupos (lavandería y duchas-lavabos) separadamente (es decir, dentro de cada grupo), el pH no muestra ninguna correlación con los sólidos en suspensión. En cambio, al tratarlos conjuntamente se establecen dos grupos diferenciados que globalmente sí muestran cierta correlación. Ello es debido a que las muestras de la lavandería constituyen un efluente muy contaminado y mucho más básico que el de duchas-lavabos, y no es consecuencia de que en aguas grises las dos variables estén correlacionadas.

Tabla 2.15. Correlaciones entre las variables determinadas en agua gris no tratada procedente de la lavandería del Hotel Valentín junto con agua gris no tratada procedente de duchas y lavabos de los hoteles Valentín y Brasilia.

	<i>Turbidez</i>	<i>SS</i>	<i>DQO</i>	<i>COT</i>	<i>N_T</i>	<i>pH</i>	<i>UFC/100 ml</i>
Turbidez	1						
SS	0,93	1					
DQO	0,79	0,83	1				
COT	0,85	0,85	0,93	1			
N _T	-0,14	-0,16	-0,02	0,07	1		
pH	0,77	0,84	0,69	0,74	-0,09	1	
UFC/100 ml	-0,42	-0,39	-0,35	-0,34	0,31	-0,53	1

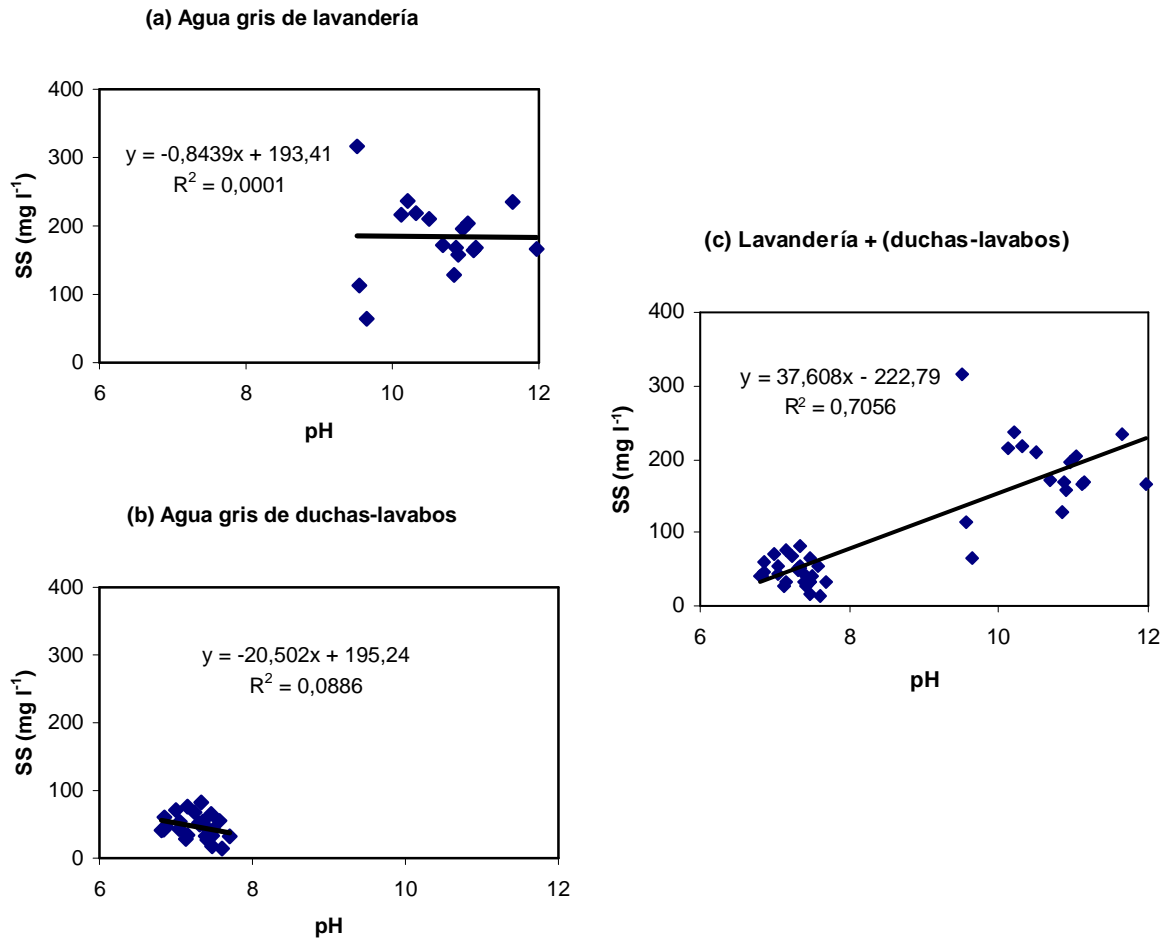


Figura 2.3. Correlación entre el pH y los sólidos en suspensión para las muestras de agua gris. (a) Agua gris de lavandería; (b) agua gris de duchas y lavabos; (c) datos de (a) + (b).

Continuando con el Análisis de Componentes Principales (ACP), en la Tabla 2.16 se muestran las cargas de las variables originales sobre los distintos componentes principales del conjunto de muestras lavandería + duchas y lavabos. Los valores subrayados corresponden a las contribuciones significativas de las variables originales. Como puede verse, con 2 CP se explica la mayor parte de la información (84.4%) contenida en los datos. Como en los casos anteriores, el CP1, componente mayoritario con un 65%, presenta una notable participación de variables como el COT, DQO, SS o turbidez, y por tanto está relacionado con la materia orgánica presente en la muestra. Por su parte, el CP2, que explica el 20% de la varianza, presenta una fuerte relación con el nitrógeno total y el número de coliformes. De estos resultados se deduce que todas las variables utilizadas en este estudio contienen información, y que las muestras de agua gris podrían ser clasificadas en función de su composición a partir de estos dos componentes principales.

Tabla 2.16. Cargas de las variables originales sobre los distintos componentes principales.

	CP1	CP2	CP3	CP4	CP5	CP6	CP7
UNT	<u>0.447</u>	0.006	-0.213	0.174	0.680	-0.213	-0.461
SS	<u>0.456</u>	0.008	-0.248	0.233	0.109	0.633	0.513
DQO	<u>0.435</u>	0.103	0.022	-0.587	-0.319	0.381	-0.469
COT	<u>0.445</u>	0.166	0.035	-0.360	-0.059	-0.576	0.480
NT	-0.060	<u>0.640</u>	0.706	0.133	0.222	0.164	-0.002
pH	0.385	-0.110	0.184	0.634	-0.569	-0.207	-0.200
UFC/100ml	-0.228	<u>0.735</u>	-0.599	0.144	-0.217	-0.085	-0.086
% Var. Expl.*	64.8	19.6	6.5	4.8	2.6	0.9	0.6
% Var. Acum.**	64.8	84.4	90.9	95.7	98.3	99.2	99.8

* Varianza explicada por cada componente principal.

** Varianza acumulada.

En la Figura 2.4 se representan las puntuaciones de dos CP (el 1 y el 2) para estas muestras estudiadas. Se distinguen dos grupos, uno para las muestras de agua gris procedente de la lavandería (puntos azules) y otro para las muestras de agua gris no tratada procedente de duchas y lavabos (puntos rojos). Las muestras de agua gris de duchas y lavabos se sitúan en la parte positiva de los ejes de coordenadas, mientras que las de agua gris de la lavandería en la parte negativa de los mismos. En consecuencia, y en base a esta representación en 2 dimensiones, ha sido posible clasificar las muestras de acuerdo con su origen, lavandería o baño (ducha-lavabo).

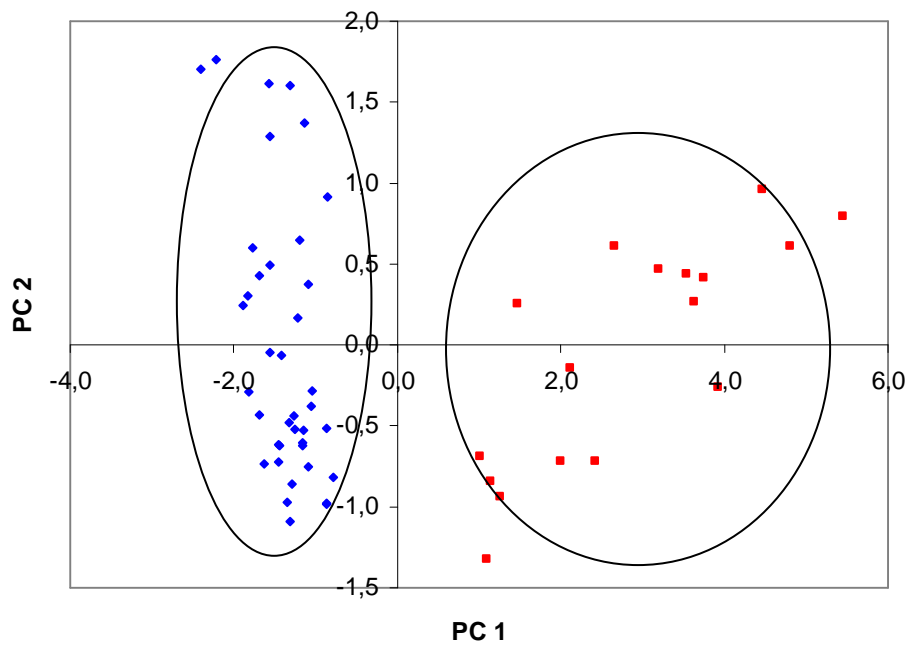


Figura 2.4. Puntuaciones de los componentes 1 y 2 para las muestras de agua gris de duchas y lavabos y de lavandería tratadas conjuntamente. Rombos azules, agua gris de lavandería; cuadrados rojos, agua gris de duchas y lavabos.

Cabe comentar que esta caracterización quimiométrica requiere de la caracterización previa de un número representativo de muestras. En consecuencia, considerando la elevada dispersión de la mayoría de las variables determinadas en agua gris, los coeficientes obtenidos sólo serán válidos para cada tipo de muestra, y por tanto la caracterización se tendría que llevar a cabo para cada sistema concreto.

CAPÍTULO 3.

DETERMINACIÓN DE CLORO RESIDUAL EN AGUA GRIS

Introducción.

Se ha indicado en la *Introducción* la importancia de la determinación de cloro en aguas, dado el extenso uso de este compuesto como desinfectante en aguas. También se han relacionado los métodos de análisis más comunes, de entre los cuales destacan los yodométricos (poco sensibles para el análisis de aguas) y los fotométricos (más sensibles, siendo los reactivos cromogénicos más comunes la *o*-tolidina y la DFD). En los tres casos la reacción analítica es una reacción redox que transcurre en medio ácido, y que responde al cloro residual libre y combinado.

Con anterioridad a este estudio no se han encontrado estudios de validación de la aplicación de estos métodos a otros tipos de aguas de matriz más compleja, como pueden ser las aguas grises. El reciente incremento de programas y proyectos de reutilización de aguas residuales (normalmente cloradas) ponen de manifiesto la necesidad de adaptar los métodos establecidos para aguas potables a aguas residuales.

Por todo ello, en este capítulo se aborda la determinación de cloro residual en aguas grises, centrado inicialmente en el estudio de las posibilidades analíticas de los tres reactivos más utilizados: *o*-tolidina, DFD y yoduro.

El reactivo *o*-tolidina ha permitido proponer una determinación en aguas grises tras las modificaciones necesarias con respecto al método recomendado para aguas potables [APHA, 1992]. Adicionalmente, con este mismo reactivo analítico se ha propuesto una determinación semiautomática que facilite el análisis de un elevado número de muestras. Para las determinaciones automáticas, tanto el análisis por inyección en flujo (FIA) [Valcárcel, 1987; Cañete, 1988; Ruzicka, 1998] como el análisis por inyección secuencial (SIA) [Ruzicka, 1990; Cerdà, 2001] son dos estrategias ampliamente utilizadas por sus excelentes características. En general, los métodos por inyección en flujo permiten una frecuencia de análisis más elevada, mientras que para los métodos de inyección secuencial el consumo de reactivos es menor. Considerando el carácter relativamente tóxico de la *o*-tolidina, se optó por el análisis por

inyección secuencial como mejor alternativa para abordar la automatización de la determinación de cloro.

Dado el carácter turbio de las aguas grises, la aplicación del método requiere la filtración previa de la muestra o, en su defecto, la lectura del blanco. Además, el método presenta errores negativos para muestras con elevados contenidos en materia orgánica.

La forma más simple para resolver interferencias de la matriz es la dilución. Sin embargo, el análisis de muestras más diluidas plantea la necesidad de métodos con una sensibilidad apropiada. Una opción clásica para aumentar la sensibilidad de los métodos es la concentración del producto de la reacción analítica en un pequeño volumen de disolvente orgánico mediante una extracción líquido-líquido. Además, la separación por extracción permite abordar, en principio, el análisis de disoluciones turbias sin tratamientos previos adicionales.

En base a las directrices que se acaban de exponer, se halló que el yodo formado por reacción del hipoclorito con yoduro en fase acuosa, y estabilizado en disolución en forma de anión triyoduro, es fácilmente extraíble en disolventes orgánicos. Este proceso se ha estudiado con el objetivo de proponer un nuevo método extracto-fotométrico para la determinación de cloro residual que ha sido aplicado con éxito a aguas grises.

A continuación se describen, pues, los dos métodos propuestos para la determinación de cloro residual en agua gris: el método adaptado de la *o*-tolidina y el método extracto-fotométrico.

1.- Método de la o-tolidina.

1.1. Instrumentos y equipos.

En la Figura 3.1 se puede ver el esquema del sistema de inyección secuencial utilizado para realizar el siguiente estudio. Los componentes del sistema fueron:

- Una bureta automática Crison 2301 (Crison Instrumentos, Barcelona), equipada con una jeringa de 2.5 ml, que permite un recorrido mínimo del pistón de 1 μ l; siendo las velocidades de aspiración y propulsión seleccionadas de 16.7 y 2.0 ml min^{-1} respectivamente.
- Una válvula de multiselección de ocho canales, suministrada por Crison.

Ambos equipos se controlaban a través de un ordenador personal, al que estaban conectados a través de una interfase RS 232 C.

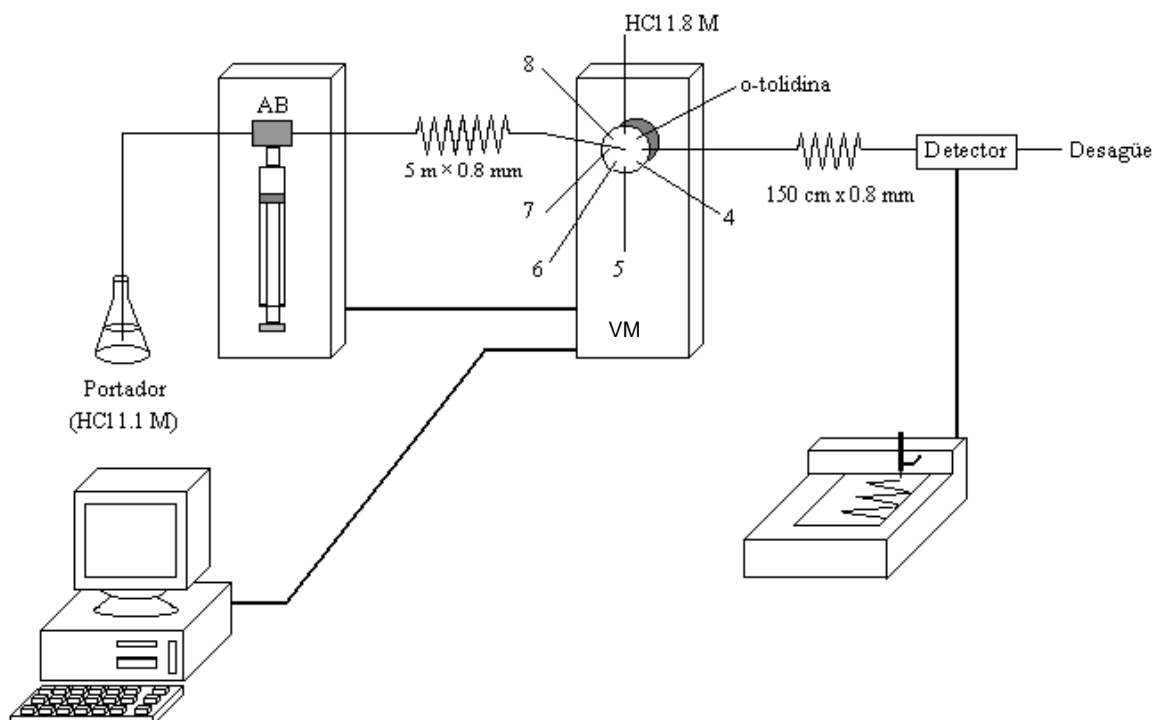


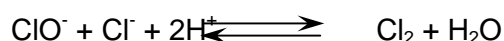
Figura 3.1. Esquema del sistema de análisis por inyección secuencial para la determinación de cloro residual en agua gris. Las muestras y/o patrones eran aspiradas por los canales 4 – 8. AB, autobureta con jeringa de 2.5 ml y 2500 pasos; VM, válvula de multiselección de 8 canales. La autobureta y la válvula se encuentran conectadas por el tubo de mezcla (*holding coil*), mientras que entre la válvula y el detector está el tubo en el que tiene lugar la reacción (*reaction coil*).

La lectura de la absorbancia se realizó con un espectrofotómetro Shimadzu UV-120-02 utilizando una cubeta de flujo de 10 mm de paso óptico y 18 μ l de volumen interno para el

método automático y 4.2 ml para el método manual. Los picos obtenidos fueron registrados en papel y como señal analítica se utilizó la altura de los mismos.

1.2. Material y reactivos.

Todos los reactivos usados para la preparación de los reactivos fueron de grado analítico. La *o*-tolidina (3,3'-dimetilbencidina) fue adquirida a Probus (España), mientras que el resto de reactivos, solución al 5% (p/v) de hipoclorito sódico, tiosulfato de sodio, yodato de potasio, yoduro de potasio y almidón soluble, a Panreac (España). El reactivo *o*-tolidina consistía en una disolución $6.3 \cdot 10^{-3} \text{ mol l}^{-1}$ en HCl 1.8 mol l^{-1} (ver nota a pie de página). Como portador se usó HCl 1.1 mol l^{-1} . El hipoclorito de sodio fue estandarizado diariamente [Boltz, 1978; APHA, 1992] y su concentración expresada como Cl_2 , según la relación descrita en la *Introducción*, apartado 5.1:



Las disoluciones de trabajo fueron preparadas por dilución con agua. Todas las disoluciones se prepararon con agua destilada-desionizada Milli-Q (18.2 MΩ cm).

1.3. Procedimiento.

1.3.1. Procedimiento manual.

En una cubeta para espectrofotometría (metacrilato, 4.2 ml, 10 mm paso óptico), introducir un volumen adecuado de patrón o muestra que contenga de 0.6 a 9.4 $\mu\text{g Cl}_2$ y agua hasta completar un volumen de 3 ml. A continuación añadir 150 μl del reactivo *o*-tolidina. Homogeneizar el contenido de la cubeta y esperar 9 min.; para los patrones el tiempo de espera se puede reducir hasta 1 min. Pasado ese tiempo, medir la absorbancia a 437 nm. Para las muestras debe obtenerse y restarse el blanco de muestra, o bien previamente filtrar la muestra a través de un filtro de acetato de celulosa de 0.45 μm .

1.3.2. Procedimiento automático.

La secuencia de la determinación automática de cloro residual fue:

Para preparar la *o*-tolidina, suspender 135 mg en 50 ml de agua y después ir añadiendo, lentamente, 50 ml de HCl 3.6 mol l^{-1} ; con las primeras gotas la suspensión se disuelve para dar una disolución de color pardo-rojizo. Guardar en condiciones de oscuridad. Descartar a los primeros indicios de precipitación.

1. Aspiración de 200 μl de muestra o disolución estándar, con un contenido de cloro residual de 0.5 a 5.0 $\text{mg Cl}_2 \text{l}^{-1}$.
2. Aspiración de 50 μl de la disolución de *o*-tolidina.
3. Aspiración de 200 μl de muestra o disolución estándar, con un contenido de cloro residual de 0.5 a 5.0 $\text{mg Cl}_2 \text{l}^{-1}$.
4. Propulsión de 500 μl al bucle de reacción.
5. Detención del sistema durante 3 min.
6. Propulsión de 2000 μl a través del bucle de reacción hacia la celda de flujo.
7. Registro de los valores de absorbancia a 437 nm.

Como líquido portador se usó HCl 1.8 mol l^{-1} . Trabajando en las condiciones indicadas, se obtuvo una frecuencia de muestreo de 11 picos por hora.

1.4. Resultados y discusión.

A continuación se presenta el estudio de la influencia de las principales variables en la señal analítica para los métodos manual y automático. Antes que eso, un breve estudio acerca de la estabilidad de las disoluciones de hipoclorito. Finalmente, se estudian y comparan las características analíticas de los dos métodos propuestos.

1.4.1. Estabilidad de las disoluciones.

Es sabido que las soluciones acuosas de hipoclorito son inestables, puesto que se descompone espontáneamente para dar cloruro y oxígeno. Por ello se estudió la influencia de la temperatura, el tiempo y la luz ambiental en la estabilidad de muestras y patrones. En términos generales, para los patrones (Figura 3.2.A) se produce un descenso lineal de la concentración de cloro cuando no se les protege de la luz; guardados en la oscuridad son estables hasta 2 semanas. La temperatura no afecta significativamente entre 4 y 25 $^{\circ}\text{C}$ al menos durante una semana; después la concentración de cloro disminuye ligeramente.

No obstante, tal como puede verse en la Figura 3.2.B las muestras son más inestables que los patrones, debido a la reacción lenta entre el cloro y componentes de las muestras. La máxima estabilidad se consigue en oscuridad y a 4 $^{\circ}\text{C}$ (en nevera); en tales condiciones, a partir de las 2 horas ya se observa una disminución significativa de la

concentración de cloro en la mayoría de las muestras. Este hecho confirma la inestabilidad de las muestras, y en consecuencia, la conveniencia de un seguimiento de la concentración de cloro que permita controlar la concentración de cloro en el circuito de reutilización de las aguas grises.

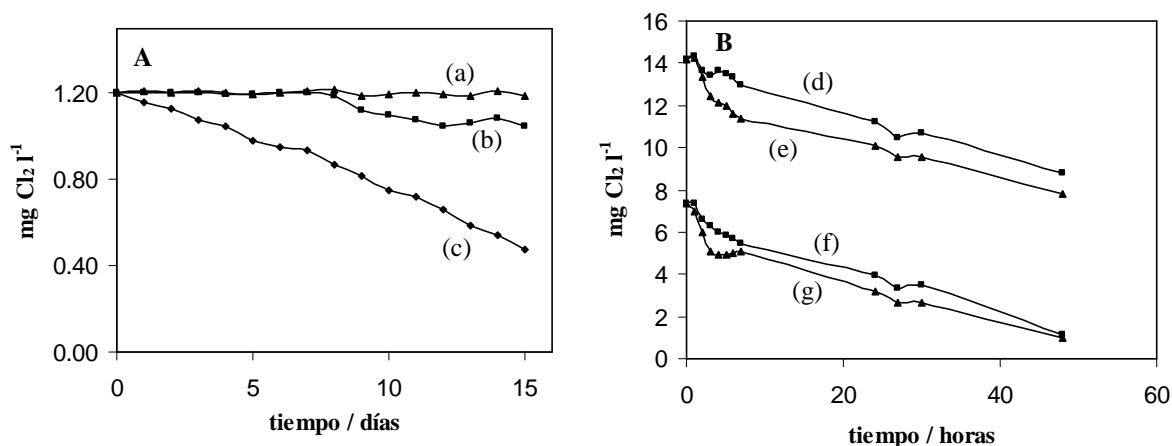


Figura 3.2. Variación de la concentración de cloro residual con el tiempo según el modo de conservación de la muestra. Figura 3.2.A: estándar mantenido en (a) oscuridad y 4°C, (b) oscuridad y temperatura ambiente, (c) luz y temperatura ambiente. Figura 3.2.B: (d) agua gris del hotel clorada mantenida en la oscuridad y 4°C, y (e) a luz y temperatura ambiente; (f) agua gris clorada mantenida en la oscuridad y 4°C, y (g) a luz y temperatura ambiente.

1.4.2. Método manual.

El método espectrofotométrico de la *o*-tolidina está generalmente recomendado para la determinación de cloro residual en agua potable. Para este tipo de muestras se recomienda un tiempo de reacción de 3 min., que es el momento en el que se alcanza una lectura estable más alta. Para tiempos más largos, la señal empieza a disminuir hasta cero (el color desaparece).

Sin embargo, la reacción analítica es más lenta en la matriz del agua gris, tal como puede verse en la Figura 3.3, en la que se muestran las evoluciones del valor de absorbancia correspondientes a patrones y muestras de distintas concentraciones de cloro residual. Este efecto en la cinética de la reacción es probablemente debido a la presencia de cloraminas, formadas al reaccionar el hipoclorito con especies nitrogenadas (aminas orgánicas e inorgánicas), que presentan menor tendencia a reaccionar con la *o*-tolidina; también puede ser debido a procesos de adsorción del hipoclorito sobre las partículas micelares de la matriz, disminuyendo así su concentración en disolución. A partir de los datos de la Figura 3.3, para el agua gris se recomienda un tiempo de reacción de 9 min.

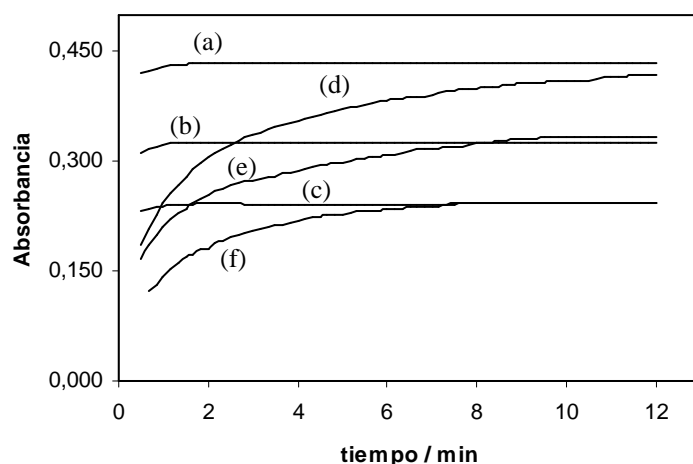


Figura 3.3. Cinéticas de la reacción analítica. (a – c) en agua potable, (d – f) en agua gris. Curvas obtenidas con 3 ml de muestra en cubeta.

1.4.3. Método automático.

Se estudiaron las variables experimentales que afectan a las características analíticas del método, como son el portador (también llamado *carrier*), la secuencia y volumen de la pila de reactivos formada en el tubo de mezcla (también llamada *sandwich*), la concentración del reactivo *o*-tolidina y el tiempo de reacción.

1.4.3.1. Estudio del portador.

Cuando se registraba el pico analítico usando agua como portador, se observó que el pico analítico estaba rodeado de dos pequeños picos (uno a cada lado) correspondientes al cambio de índice de refracción en zonas con distintas concentraciones de HCl. La presencia de estos picos alteraba la medida de los verdaderos valores de absorbancia de los picos de los blancos y de las muestras con bajo contenido de cloro residual. Este inconveniente fue resuelto mediante el uso de HCl como portador. En la Figura 3.4 se dibujan las morfologías típicas de los picos obtenidos en distintas condiciones experimentales.

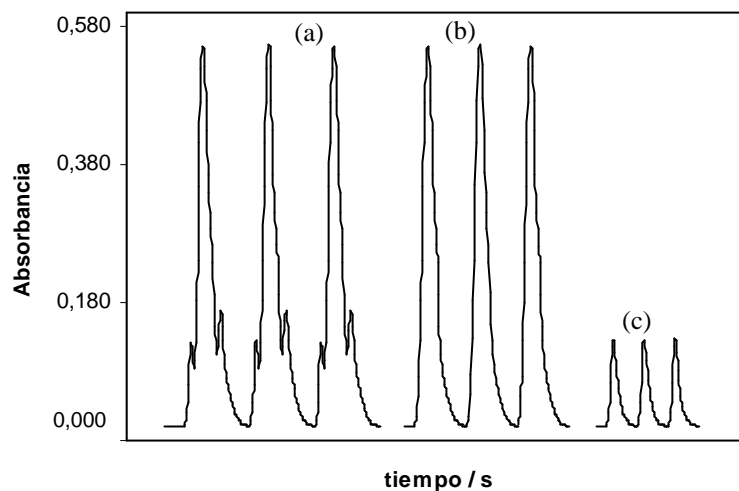


Figura 3.4. Picos típicos de absorción registrados obtenidos con el *sandwich* indicado en el procedimiento y usando (a) agua como portador (b) HCl 1.1 mol l⁻¹ como portador (c) pico correspondiente al segmento 200 μl H₂O/50 μl HCl 1.1 mol l⁻¹/200 μl H₂O usando HCl 1.1 mol l⁻¹ como portador.

Como puede verse, los picos de refracción son mínimos cuando se usa HCl como portador, puesto que al igualarse las densidades de los segmentos con la del portador se minimiza el cambio de índice de refracción. Además, el HCl que contiene la *o*-tolidina también genera un pequeño pico debido a procesos de refracción (Figura 3.4.c).

En la Figura 3.5 se ve cómo varía la absorción con la concentración del HCl usado como portador. Los mejores resultados se obtienen para una concentración de HCl de 1.1 mol l⁻¹. Para concentraciones inferiores a 0.5 mol HCl l⁻¹ reaparecen los picos debidos al cambio de índice de refracción, lo cual indica que la concentración de ácido no es suficiente como para igualar las densidades. Para concentraciones de HCl superiores a 1.2 mol l⁻¹, la señal analítica disminuye debido a que la alta concentración de iones en disolución puede perturbar la interacción entre el hipoclorito y la *o*-tolidina, aunque no aparecen los picos laterales.

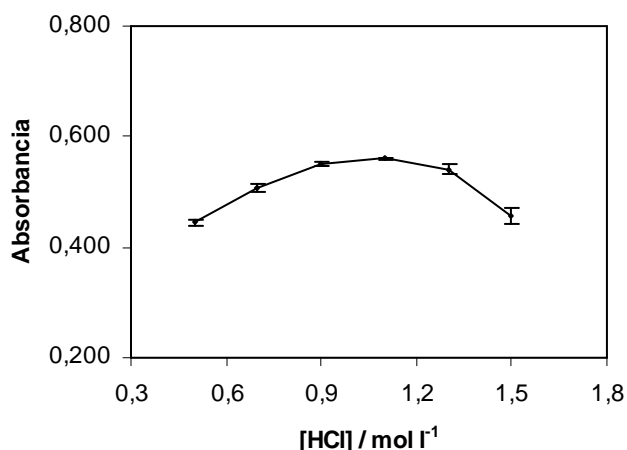


Figura 3.5. Variación de la señal analítica con la concentración de HCl usado como portador.

1.4.3.2. Influencia de la composición del sandwich.

La composición de la pila de reactivos (*sandwich*) afecta notablemente a la sensibilidad y la precisión del método, tal y como puede verse en la Tabla 3.1. Inicialmente se estudiaron distintos volúmenes para el *sandwich* binario *o*-tolidina/Cl₂, que se escogió frente al Cl₂/*o*-tolidina por evidentes diferencias de sensibilidad (experiencias 1 y 5). Para el *sandwich* binario escogido, el pico de absorbancia aumenta con el volumen del segmento entre 50 y 500 μl (experiencias 2-11). Este hecho se puede explicar por la difusión del portador en la zona de mezcla del reactivo; para un mayor volumen la zona de superposición es mayor y por tanto la dilución causada por la difusión del portador menor. No obstante, bajo nuestras condiciones experimentales y aparatos, sólo se obtuvo una precisión satisfactoria (coeficiente de variación inferior al 2%) usando segmentos de 150 ó 200 μl para cada reactivo. Volúmenes menores o mayores presentan un efecto negativo en la precisión.

Después se compararon segmentos binarios y ternarios, pues se había observado que con segmentos ternarios se puede aumentar la sensibilidad sin perder precisión (experiencias 3, 5 y 7 frente a las 15 – 17). Dentro de los ternarios, a su vez se estudiaron dos tipos de mezcla: *o*-tolidina/Cl₂/*o*-tolidina y Cl₂/*o*-tolidina/Cl₂ (experiencias 12 – 17). Se observó que se obtiene mucha más sensibilidad con la mezcla en la que la *o*-tolidina – reactivo que está en exceso- se encuentra rodeada de muestra (Cl₂/*o*-tolidina/Cl₂); con un volumen de 200 μl para la fracción del Cl₂ se obtuvo el mejor compromiso entre sensibilidad y precisión.

Finalmente se estudió el volumen del reactivo *o*-tolidina en dicha mezcla ternaria (experiencias 18 – 23), escogiendo la nº 20 (50 µl de *o*-tolidina), por los mismos motivos de precisión y sensibilidad, como recomendada para el procedimiento propuesto.

Se probaron otros segmentos, como por ejemplo la aspiración alterna de segmentos de 10 µl de muestra y reactivo hasta un volumen final de 200 µl, con el objetivo inicial de aumentar el grado de mezcla. Los resultados obtenidos fueron menos sensibles, lo cual se atribuyó a una mayor dilución en el tubo colector como consecuencia de las múltiples aspiraciones. Además, con un número tan elevado de aspiraciones e impulsiones se alarga mucho el tiempo de análisis y para un volumen tan pequeño, la bureta tiene menos precisión.

Tabla 3.1. Estudio de la composición del *sandwich*. Se usó un patrón de 3.2 mg Cl₂ l⁻¹. Las otras condiciones experimentales están indicadas en el procedimiento.

Exp.	Composición del segmento	Volumen de cada segmento (µl)	Absorbancia ^a	cv (%)
1	Cl ₂ / <i>o</i> -tolidina	200/200	0.455	1.7
2	<i>o</i> -tolidina/Cl ₂	50/50	0.122	6.6
3	<i>o</i> -tolidina/Cl ₂	100/100	0.262	3.1
4	<i>o</i> -tolidina/Cl ₂	150/150	0.454	1.4
5	<i>o</i> -tolidina/Cl ₂	200/200	0.619	1.8
6	<i>o</i> -tolidina/Cl ₂	250/250	0.808	3.0
7	<i>o</i> -tolidina/Cl ₂	300/300	0.884	3.0
8	<i>o</i> -tolidina/Cl ₂	350/350	0.896	2.9
9	<i>o</i> -tolidina/Cl ₂	400/400	1.026	6.3
10	<i>o</i> -tolidina/Cl ₂	450/450	1.311	8.3
11	<i>o</i> -tolidina/Cl ₂	500/500	1.376	12.4
12	<i>o</i> -tolidina/Cl ₂ / <i>o</i> -tolidina	100/100/100	0.181	4.15
13	<i>o</i> -tolidina/Cl ₂ / <i>o</i> -tolidina	200/200/200	0.402	2.68
14	<i>o</i> -tolidina/Cl ₂ / <i>o</i> -tolidina	300/300/300	0.609	0.99
15	Cl ₂ / <i>o</i> -tolidina/Cl ₂	100/100/100	0.445	0.94
16	Cl ₂ / <i>o</i> -tolidina/Cl ₂	200/200/200	0.798	1.59
17	Cl ₂ / <i>o</i> -tolidina/Cl ₂	300/300/300	1.106	2.62

18	Cl ₂ /o-tolidina/Cl ₂	200/150/200	0.826	1.51
19	Cl ₂ /o-tolidina/Cl ₂	200/100/200	0.899	1.15
20	Cl ₂ /o-tolidina/Cl ₂	200/50/200	1.015	1.53
21	Cl ₂ /o-tolidina/Cl ₂	200/25/200	1.056	2.09
22	Cl ₂ /o-tolidina/Cl ₂	200/10/200	1.035	3.09
23	Cl ₂ /o-tolidina/Cl ₂	200/5/200	1.030	3.99

^aMedia de tres medidas.

También se intentó aumentar la sensibilidad mejorando la mezcla de los segmentos implicados, llevando la mezcla reaccionante hacia delante (500 µl) y hacia atrás (500 µl). Este movimiento de oscilación provocó una rápida dilución del producto coloreado, con la consiguiente pérdida de sensibilidad. Como puede verse en la Tabla 3.2, a pesar de que la dilución afecta tanto a muestras como blancos, la señal analítica disminuye con el número de oscilaciones. Además, igual que con la experiencia anterior, se alarga el tiempo de análisis, disminuyendo por tanto la frecuencia de análisis.

Tabla 3.2. Influencia del número de oscilaciones en la señal analítica.

Nº oscilaciones	muestra	blanco	resta
0	1.327	0.158	1.169
1	1.159	0.104	1.055
2	1.085	0.079	1.006
3	0.913	0.057	0.856

1.4.3.3. Influencia del tiempo de reacción.

De los datos de la sección 4.2 del presente capítulo (Figura 3.3) se deduce que la reacción analítica en agua gris es más lenta debido al efecto de la matriz. En consecuencia, al estudiar el método automático, después de la formación de la mezcla de reactivos, el sistema se detiene por un tiempo. Se estudió la influencia de este tiempo para muestras y patrones.

Para los patrones se obtuvo el mismo resultado que en el método manual, es decir, la reacción es rápida y con 1-2 min. de espera se alcanza una lectura máxima y estable. En la Figura 3.6 se representan los resultados obtenidos para cuatro muestras reales. En base

a esta experiencia, se recomendó un tiempo de espera de 3 min. Nótese que el método manual requería para las mismas muestras aún 6 min. más por muestra. Este hecho podría ser debido a que, trabajando en estas condiciones, la relación molar entre el cloro y la *o*-tolidina sea mayor en la zona de superposición de los segmentos que en el método manual, en que toda la disolución tiene una composición homogénea. Para tiempos de espera superiores a 10 min. se observa una disminución de la señal.

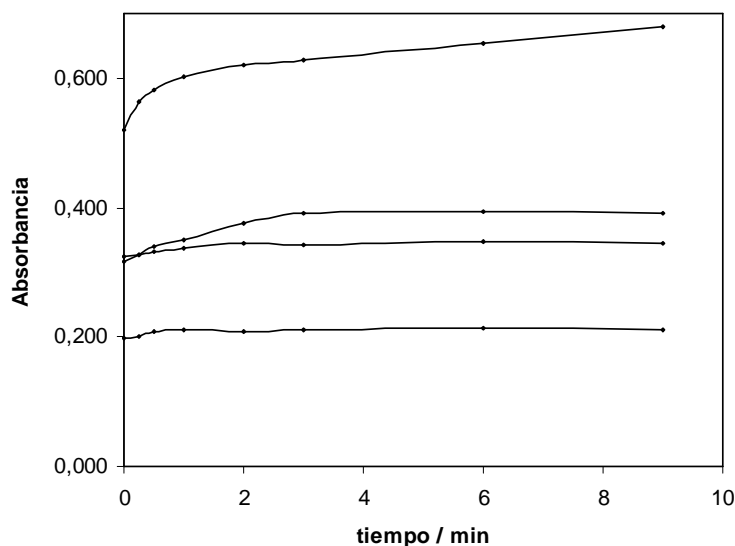


Figura 3.6. Evolución con el tiempo de la altura de los picos de absorbancia para distintas muestras de agua gris mediante el método automático.

1.4.3.4. Influencia de la concentración de *o*-tolidina.

Inicialmente se pensó en utilizar la misma concentración de *o*-tolidina que en el método manual. El reactivo (*o*-tolidina) debe estar siempre en exceso con respecto al analito (cloro; para asegurar que no quede cloro sin reaccionar por ese motivo, ya que se obtendrían valores inferiores). No obstante, la *o*-tolidina, que es insoluble en medio acuoso neutro y básico, presenta problemas de insolubilidad incluso en medio ácido a altas concentraciones (superiores a $1.9 \cdot 10^{-2} \text{ mol l}^{-1}$ en HCl 1.8 mol l^{-1}). Además, es inestable a lo largo del tiempo, especialmente en contacto con la luz, por lo que debe prepararse prácticamente a diario y rechazarse al aparecer los primeros indicios de precipitación.

Para el estudio de la concentración de *o*-tolidina se pensó en dos posibilidades: diluirla antes de ser aspirada, o bien aspirar directamente volúmenes menores de reactivo. En la Tabla 3.1 puede verse que (experiencias 13 y 18-20), una disminución del volumen de *o*-tolidina permite una mejor mezcla de reactivo y muestra, con lo que la sensibilidad va

aumentando. Esta tendencia se mantiene hasta los 50 μl , a partir de los cuales (experiencias 20-23) una disminución del volumen de reactivo no mejora la sensibilidad pero sí provoca una pérdida de precisión, del mismo modo que con el *sandwich* binario y debido al uso de volúmenes demasiado pequeños. No obstante, el volumen de reactivo puede dividirse hasta por 5 (de 50 a 10 μl) sin apenas variación en la sensibilidad, a cambio sólo de un incremento en el coeficiente de variación de al 1.5 al 3%, que en muchas ocasiones puede representar una precisión perfectamente asumible para este tipo de muestras, donde una de las características del analito es su inestabilidad.

Por otra parte, en la Tabla 3.3 se muestra la variación de la absorbancia con la concentración de *o*-tolidina diluida antes de ser aspirada. Como puede verse, para la concentración de cloro usada ($3.2 \text{ mg Cl}_2 \text{ l}^{-1}$), la *o*-tolidina puede diluirse hasta 10 veces sin pérdida de sensibilidad. A partir de ahí el reactivo ya no es suficiente y la señal disminuye progresivamente. No obstante, conviene poder asegurar el exceso de reactivo *o*-tolidina para así poder obtener un mayor intervalo dinámico. Por ello se decidió mantener la concentración de *o*-tolidina inicial ($6.3 \cdot 10^{-3} \text{ mol l}^{-1}$).

Tabla 3.3. Variación de la señal analítica con la concentración de *o*-tolidina, diluida antes de ser aspirada. Se usó un patrón de $3.2 \text{ mg Cl}_2 \text{ l}^{-1}$.

<i>o</i> -tolidina ($6.3 \text{ mol l}^{-1} \times 10^3$)	1	0.5	0.1	0.02	0.01	0.001
Promedio*	0.618	0.637	0.615	0.527	0.499	0.111
cv (%)	1.54	0.40	0.83	1.69	2.34	1.88

*Promedio de 3 medidas.

1.4.4. Características analíticas.

En la Tabla 3.4 se comparan las características analíticas de los métodos manual y automático. Estas características analíticas incluyen la ecuación de la curva de calibrado (cuya pendiente determina la sensibilidad), el intervalo lineal, la precisión (expresada como coeficiente de variación) y los límites de detección y cuantificación. Como puede verse, el método manual presenta una mejor sensibilidad, precisión y límite de detección, aunque un menor intervalo lineal. La ordenada en el origen de la curva de calibrado del método manual es despreciable, mientras que la del método automático es significativamente distinta de cero ($p = 0.05$); este blanco es debido a los cambios de índice de refracción (Figura 3.4) y a la absorción de la *o*-tolidina (en el método manual la *o*-tolidina también absorbe, pero en

mucha menor proporción, lo que sugiere que la disolución de medida es más diluida). La frecuencia de muestreo del método automático resulta ser de 11 medidas hora⁻¹.

Tabla 3.4. Características analíticas^(f) de los métodos propuestos.

	Manual	Automático
Recta de calibrado ^(a)	$A = (0.669 \pm 0.008) C + (-0.012 \pm 0.009)$	$A = (0.28 \pm 0.01) C + (0.12 \pm 0.01)$
R ²	0.9995	0.9914
S _{y/x} ^(b)	0.012	0.014
S _{pend.} ^(b)	0.008	0.013
S _{o.o.} ^(b)	0.009	0.010
Desviación estándar del método ^{(b), (c)}	0.018	0.054
Intervalo lineal (mg Cl ₂ l ⁻¹)	0 – 3.0	0 – 5.0
Límite de detección ^(d) (mg Cl ₂ l ⁻¹)	0.06	0.15
Límite de cuantificación ^(e) (mg Cl ₂ l ⁻¹)	0.2	0.5
Frecuencia de medida (h ⁻¹)	-	11

^(a) $A = (b \pm S_b) C + (a \pm S_a)$; C representa mg Cl₂ l⁻¹ y A absorbancia.

^(b) Obtenido a partir de 5 patrones

^(c) Calculada como S_{y/x} / sensibilidad

^(d) Calculada como 3 S_{y/x} / sensibilidad

^(e) Calculada como 10 S_{y/x} / sensibilidad

^(f) S_{y/x} = desviación estándar de la recta; S_{pend.} = desviación estándar de la pendiente; S_{o.o.} = desviación estándar de la ordenada; R² = coeficiente de determinación.

Con el objeto de comprobar la exactitud de los métodos, en primer lugar, se estudió la recuperación del método manual, utilizando para ello muestras cloradas con un contenido de cloro residual estable (al menos en el intervalo de tiempo necesario para llevar a cabo las experiencias), analizadas por el método de adiciones de estándar. Posteriormente se compararon los dos métodos: el manual y el automático.

El método de las adiciones de estándar se aplicó a 25 muestras. Para ello, dentro de la misma cubeta de medida se introdujeron 2.0 ml de muestra y se completó hasta 3.0 ml con volúmenes adecuados de agua y de disolución patrón. Las cantidades añadidas fueron 0.2, 0.4, 0.6 y 0.8 ml de una disolución patrón de 3.0 mg Cl₂ l⁻¹, con lo que las concentraciones de cloro añadido fueron 0.2, 0.4, 0.6 y 0.8 mg Cl₂ l⁻¹. La recuperación (%R), calculada como:

$$\%R = \frac{b_{as}}{b} \cdot 100$$

donde b_{as} es la pendiente de la recta de las adiciones de estándar y b la pendiente del calibrado, representa la recuperación media de todas las adiciones de estándar efectuadas sobre la misma muestra.

En la siguiente figura (Figura 3.7), y a título ilustrativo, se muestra la recta de las adiciones de estándar de una de las muestras estudiadas, juntamente con la recta de calibrado. Corresponde a una muestra de agua gris clorada procedente de una de las habitaciones del Hotel Brasilia. Como puede verse, la recta obtenida con patrones pasa por el origen de coordenadas, mientras que la recta correspondiente a los patrones añadidos a la muestra es paralela a aquélla; el punto en el que la recta corta el eje de ordenadas corresponde a la concentración inicial de cloro en la muestra de agua gris.

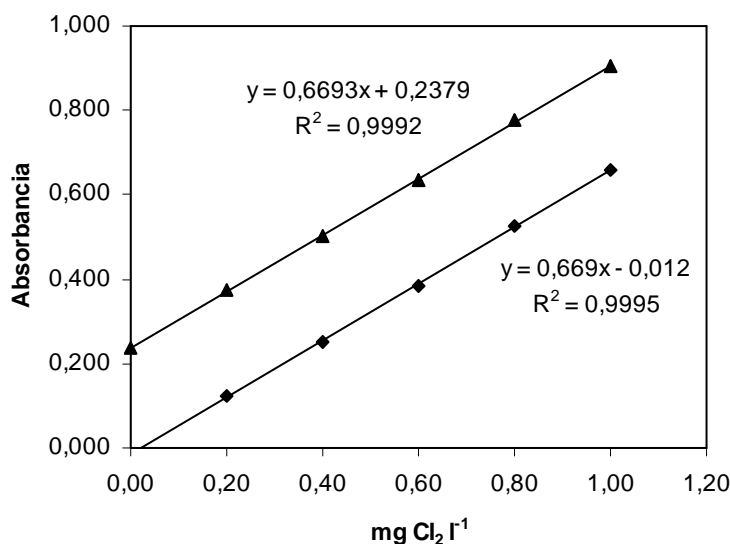


Figura 3.7. Representación gráfica de la adición de patrón sobre una muestra de agua gris clorada.

La mayoría de las muestras tuvieron una recuperación del orden del 100%; sin embargo, algunas muestras dieron una recuperación menor (70 – 95%). Este hecho indica que, dependiendo de la composición de la matriz de la muestra, se puede obtener un error negativo. Con el objeto de investigar el origen de dicha interferencia, también se determinó el carbono orgánico total (COT) de las muestras.

En la Figura 3.8 puede verse la representación de la recuperación frente al COT para dichas muestras. A partir de estos datos se pueden clasificar las muestras en dos grupos: uno con un COT < 60 mg C l⁻¹, con valores de recuperación satisfactorios (100 ± 3%); y otras muestras con un COT > 60 mg C l⁻¹, que presentan recuperaciones deficientes (entre el 75 y el 95%). Este resultado sugiere que ello es debido, al menos en parte, a la interacción del cloro con los compuestos (orgánicos) presentes en la muestra. En muestras

con bajo COT la reacción debe tener lugar en una extensión no detectable, al menos durante el tiempo necesario para la aplicación de la prueba de recuperación.

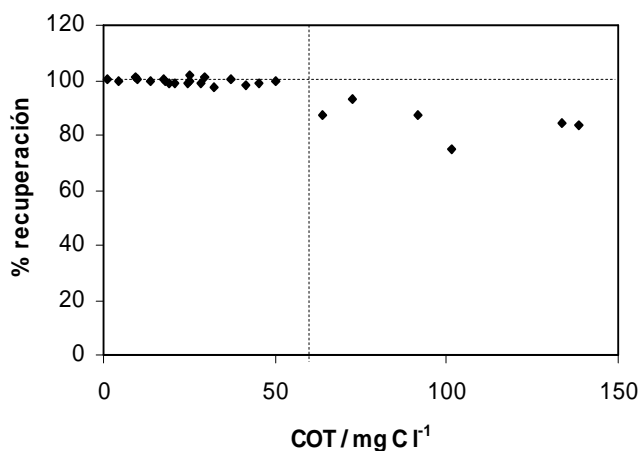


Figura 3.8. Relación entre la recuperación y el carbono orgánico total (COT) de las muestras.

Teniendo estos hechos en cuenta, se recomienda conocer el rango de COT de las muestras a analizar. Las muestras con un COT superior a 60 mg C l⁻¹ deberán ser diluidas antes del análisis. Ello plantea la necesidad de métodos de determinación sensibles que permitan realizar dichas diluciones. Las muestras de agua gris clorada procedentes de los hoteles implicados en el proyecto tuvieron siempre un COT inferior a 45 C l⁻¹ (ver *Capítulo 2*, Tablas 2.5 y 2.6). Las muestras usadas en este trabajo con un COT mayor son de origen doméstico (para la composición de las muestras denominadas “domésticas”, ver *Capítulo 2*, apartado 1.3.1).

Finalmente, para comparar los métodos manual y automático se analizaron 21 muestras distintas de agua gris. Los resultados obtenidos se recogen en la Tabla 3.5. La correlación lineal hallada para los valores medios obtenidos con el método automático (Y) frente al manual (X), fue: $Y = (1.008 \pm 0.007) \cdot X + (-0.09 \pm 0.02)$, $R^2 = 0.9998$ (X e Y en mg Cl₂ l⁻¹). Esta ecuación demuestra la buena concordancia entre ambos métodos.

Tabla 3.5. Comparación de los métodos propuestos manual y automático para la determinación de cloro residual en agua gris.

Muestra	mg Cl ₂ l ⁻¹	
	Manual	Automático
1	3.15	3.11
2	2.75	2.68
3	1.62	1.54
4	1.47	1.49
5	0.53	0.56
6	0.98	1.04
7	0.44	0.35
8	4.21	4.14
9	1.31	1.41
10	3.70	3.86
11	0.22	0.17
12	1.14	1.01
13	4.56	4.66
14	0.74	0.85
15	1.06	0.89
16	0.73	0.69
17	0.67	0.76
18	0.27	0.34
19	0.54	0.46
20	2.02	1.97
21	0.54	0.48

2.- Método de extracción líquido-líquido.

2.1. Instrumentos.

Para realizar las lecturas de absorbancia se utilizó un espectrofotómetro Varian Cary 300BIO, equipado con una cubeta de cuarzo de 0.3 ml de volumen y un paso óptico de 10 mm.

2.2. Material y reactivos.

Para la preparación de las disoluciones se utilizaron reactivos de grado analítico. El hipoclorito de sodio era estandarizado antes de cada uso [Boltz, 1978; APHA, 1992] y su concentración expresada como Cl_2 ; las disoluciones de trabajo eran preparadas por dilución con agua. El acetato de etilo (Fluka) se mantenía en contacto con tamices moleculares cilíndricos de 1.6 mm y 4 A (Aldrich) al menos 24 horas antes de ser usado (precaución necesaria para obtener valores bajos y reproducibles del blanco de reactivos). La N,N-dietil-p-fenilendiamina (DPD) fue adquirida a Sigma y la o-tolidina (3,3'-dimetilbencidina) a Probus.

Todas las disoluciones (acuosas) se prepararon con agua destilada-desionizada Milli-Q (18.2 $\text{M}\Omega$ cm).

2.3. Procedimiento.

1. En un embudo de decantación de 50 ml introducir (homogeneizar el contenido del embudo después de cada adición):

- i) 0.5 ml de KI 0.6 M.
- ii) 0.5 ml de tampón acético/acetato 1.2 M y pH = 4.8.
- iii) 5 ml de disolución de cloro de hasta $0.72 \text{ mg Cl}_2 \text{ l}^{-1}$.
- iv) 1.5 ml de acetato de etilo.

2. Agitar durante 30 segundos.

3. Dejar separar las fases (unos 30 min.).

4. Recoger la fase orgánica e introducirla en la microcubeta de cuarzo.

5. Medir la absorbancia de la fase orgánica a 362 nm.

Para obtener el blanco de la muestra se añade agua en lugar de KI. Para ajustar el cero del fotómetro se usa acetato de etilo.

2.4. Resultados y discusión.

El hipoclorito, y otras formas de cloro residual, oxidan el anión yoduro hasta yodo, que en presencia de exceso de yoduro, se estabiliza en disolución mediante la formación del anión triyoduro. Este anión es fácilmente extraíble en disolventes orgánicos. A continuación se estudian las variables que afectan a este proceso de extracción.

2.4.1. Influencia de la naturaleza de la fase orgánica.

Se estudiaron varios disolventes orgánicos de distinta polaridad para extraer el producto de reacción: acetato de etilo, tolueno, tetracloruro de carbono y hexano. En la Figura 3.9. se representan los espectros de absorción para dichos disolventes, obtenidos en exceso de yoduro y para una concentración inicial de cloro de $0.42 \text{ mg Cl}_2 \text{ l}^{-1}$. La señal analítica corresponde a la resta de la absorbancia de la muestra menos la del blanco del disolvente.

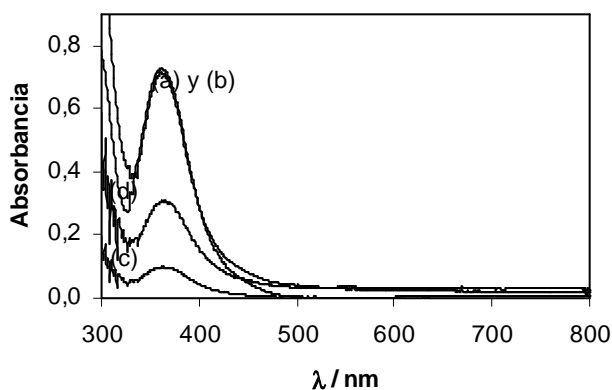


Figura 3.9. Espectros de absorción molecular de la especie extraída para varios disolventes orgánicos: (a) acetato de etilo, (b) tetracloruro de carbono, (c) tolueno, (d) hexano.

Se observa que el producto de reacción apenas se extrae en tolueno. En hexano, el color de la fase orgánica es claramente apreciable. Las sensibilidades más altas se obtuvieron con acetato de etilo y tetracloruro de carbono. Por su carácter menos tóxico se seleccionó el acetato de etilo para continuar el estudio.

Un inconveniente inicialmente asociado a esta extracción en acetato de etilo consistió en que los blancos de reactivos fueron valores relativamente altos y poco reproducibles, lo que se traducía en una pérdida de precisión. Experimentalmente se halló que el simple contacto del disolvente orgánico, al menos durante 24 horas, con tamices moleculares, disminuye los blancos de reactivos hasta valores mínimos y reproducibles. Experimentalmente se demostró que estos blancos de reactivo eran debidos a componentes del aire (como puede ser el oxígeno) que, directa o indirectamente, pueden oxidar el yoduro a yodo.

Los experimentos realizados para llegar a las conclusiones anteriores se resumen en la Tabla 3.6.

Tabla 3.6. Evolución de la señal del blanco de reactivos en función de distintas actuaciones sobre el disolvente orgánico.

Actuación	blanco*	cv (%)
Acetato de etilo "A"***	0.015	3.94
Acetato de etilo "B"***	1.214	1.80
Acetato de etilo "B" sonificado 20 seg.	1.242	0.16
Acetato de etilo "B" sonificado 40 min.	1.373	1.12
Acetato de etilo "B" 1 h en tamices moleculares	0.552	1.21
Acetato de etilo "B" 24 h en tamices moleculares	0.015	6.67
Acetato de etilo "A" aireado 10 min.	0.145	1.82
La anterior 24 h en tamices moleculares.	0.015	6.67

*Media de tres medidas.

**Acetato de etilo "A": acetato de etilo manipulado en condiciones de contacto mínimo con el aire.

***Acetato de etilo "B": acetato de etilo manipulado normalmente.

En primer lugar se observa que con acetato de etilo manipulado sin ninguna precaución especial, los blancos de reactivo muestran valores muy altos, y que estos valores para disolventes manipulados en condiciones de contacto mínimo con el aire disminuyen notablemente. Además, los blancos de reactivos aumentan al irradiar la muestra con ultrasonidos, en concordancia con el hecho conocido de que los ultrasonidos favorecen la formación de peróxidos en determinados disolventes. También se comprobó que al airear el disolvente el blanco de reactivo aumenta, y que este mismo blanco disminuye con el contacto del disolvente con tamiz molecular. En consecuencia, para la aplicación del método analítico se recomienda mantener el acetato de etilo en contacto con un tamiz molecular.

Con el objeto de aportar datos sobre la naturaleza de la especie extraída, se registraron y compararon los espectros de absorción del yodo molecular en acetato de etilo y de la especie extraída (Figura 3.10). Como se puede observar, el espectro del yodo es claramente distinto al del producto de reacción del estudio. El máximo de absorción del yodo molecular se centra en torno a 460 nm, mientras que el del producto de reacción lo hace a 362 nm. Este resultado sugiere que la especie extraída no es exactamente la misma, lo que, posteriormente, fue comprobado por comparación con el espectro del yodo extraído en presencia de yoduro.

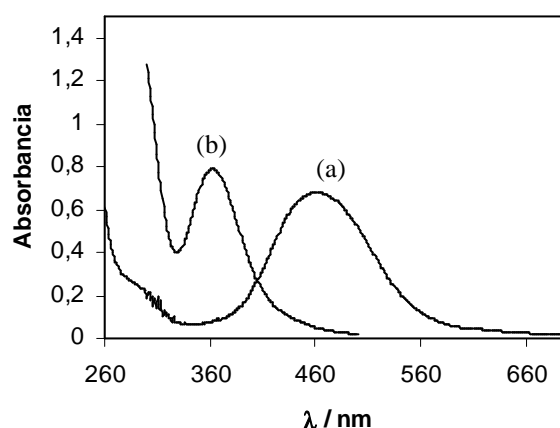


Figura 3.10. Espectros de absorción molecular del: (a) yodo -I₂- y (b) de la especie extraída - anión triyoduro (I₃⁻)- en acetato de etilo.

Al ser el triyoduro una especie aniónica, y con el fin de facilitar su extracción, se estudió el efecto de la presencia de una resina líquida de intercambio aniónico (cloruro de trioctilmetilamonio, comercialmente *Adogen 464*). La presencia de la resina no mejoró significativamente el rendimiento de la extracción, y por tanto se concluye que la extracción transcurre fundamentalmente a través de asociados iónicos entre el triyoduro y moléculas protonadas del disolvente orgánico (la extracción tiene lugar en medio ácido).

2.4.2. Influencia del pH.

Se estudió la influencia del pH siguiendo el procedimiento analítico, pero en lugar de tampón se añadieron cantidades adecuadas de HCl o NaOH para ajustar el pH de la fase acuosa en el intervalo 1 a 9. En la Figura 3.11 pueden verse los resultados obtenidos. Cada punto es el resultado de restar al promedio de tres medidas de la muestra el promedio de tres medidas del blanco de los reactivos. La desviación que se representa en la figura se calculó como $s = (s_1^2 + s_2^2)^{1/2}$. Como puede verse, a pH = 4.8 se obtiene la mayor sensibilidad manteniendo una buena precisión, con lo que este valor se seleccionó para el

procedimiento. El incremento en los valores de absorbancia a pH menor que 3 es debido a una mayor solubilidad del acetato de etilo en la fase acuosa. A pH menores que 1 el método pierde precisión.

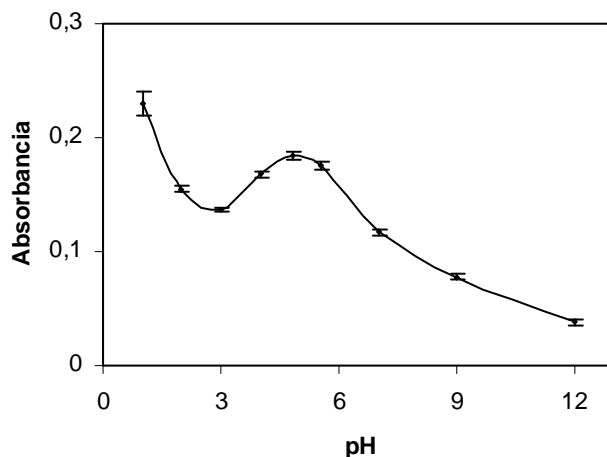


Figura 3.11. Influencia del pH sobre la señal analítica. Concentración de cloro: $0.1 \text{ mg Cl}_2 \text{ l}^{-1}$.

Para estabilizar este pH, inicialmente se consideraron diversos ácidos con un pK_a próximo a 4.8, como son el ácido acético ($\text{pK}_a = 4.8$), el bioxalato ($\text{pK}_a = 4.2$), el ácido succínico ($\text{pK}_{a1} = 4.2$, $\text{pK}_{a2} = 5.6$) y el tartrato ($\text{pK}_a = 4.1$). Por razones de solubilidad de estos ácidos, se seleccionó el sistema ácido acético – acetato como el más adecuado.

2.4.3. Influencia de la concentración de tampón.

Se observó que el sistema ácido/base seleccionado (ácido acético/acetato) afecta a la extensión de la reacción, por lo que, siguiendo el procedimiento, se estudió la influencia de su concentración. La Figura 3.12.A muestra los resultados obtenidos, donde se puede observar que se obtiene una función decreciente. Este hecho se puede atribuir, en parte, a la fuerza iónica de la fase acuosa, como también se observó cuando se añade NaCl (Figura 3.12.B). Un aumento de la concentración de iones ajenos a la extracción dificulta la formación del par iónico que será extraído y por tanto disminuye la sensibilidad. Se escogió una concentración de 0.1 M.

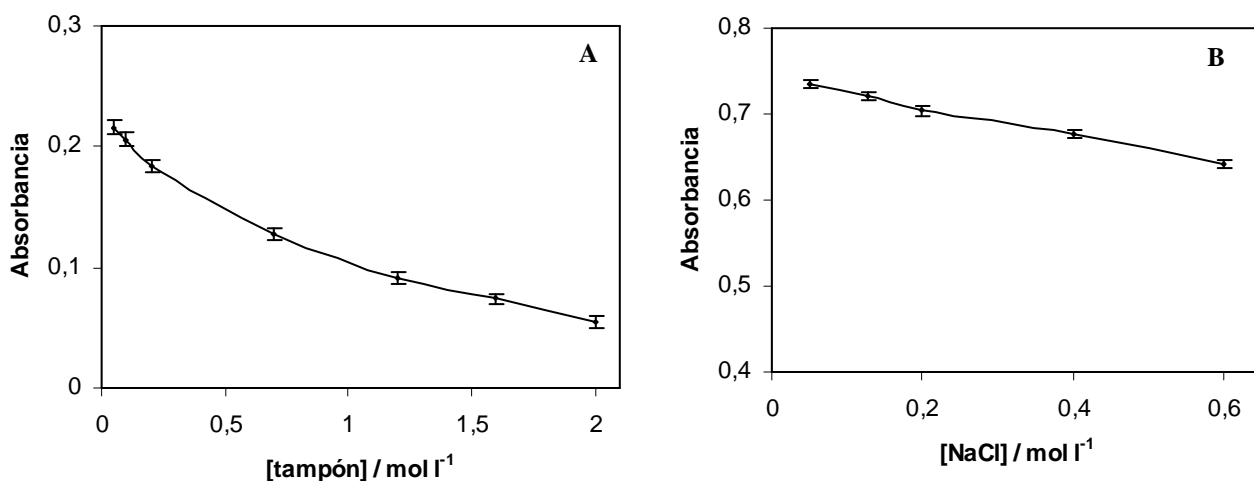


Figura 3.12. Influencia de (A) la concentración de tampón (ácido acético/acetato) y (B) la fuerza iónica, expresada como concentración de una sal neutra (NaCl). Concentración de cloro: 0.1 mg Cl₂ l⁻¹.

2.4.4. Influencia de la concentración de yoduro.

Para estudiar la influencia de la concentración de yoduro se llevó a cabo el procedimiento estándar cambiando la concentración de la disolución de KI introducida en el embudo de decantación. La influencia de la concentración de yoduro se muestra en la Figura 3.13, donde se observa que concentraciones superiores a 0.05 M provocan una ligera disminución de la absorbancia, que se atribuye al efecto de una mayor concentración iónica, como en el caso del NaCl (Figura 3.12). Se escogió una concentración de KI 0.05 mol l⁻¹.

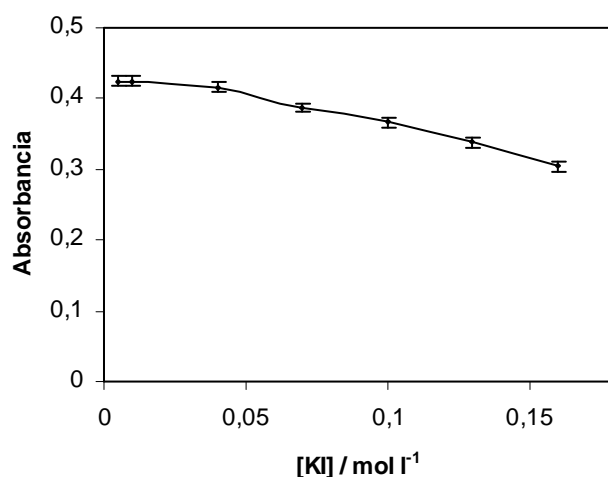


Figura 3.13. Influencia de la concentración de yoduro. Concentración de cloro: 0.1 mg Cl₂ l⁻¹.

2.4.5. Influencia del tiempo de reacción, de separación de fases y de extracción.

Para estudiar la influencia del tiempo, se llevaron a cabo tres experimentos. Por un lado, se siguió la cinética de la reacción entre el cloro y el yoduro en muestras de agua gris clorada, midiendo la absorbancia a 362 nm. Para ello, en una cubeta de cuarzo de 4 ml de capacidad se introdujeron 0.5 ml de KI 0.30 mol l⁻¹ (lo que da una concentración final de yoduro de 0.05 mol l⁻¹), 0.5 ml de disolución tampón ácido acético/acetato 1.2 M pH = 4.8 y 2 ml de agua gris. Se homogeneizó la mezcla y se midió la evolución de la absorbancia a 362 nm. Las cuatro muestras estudiadas dieron el mismo resultado: la reacción es rápida y a partir de los 30 s la absorbancia ya no varía (se obtiene una línea prácticamente horizontal).

Tabla 3.7. Evolución de las señales de la muestra y el blanco de la muestra con el tiempo de reacción.

Tiempo / min.	muestra*	cv (%)	blanco*	cv (%)	resta
0	0.168	0.51	0.004	7.78	0.162
2	0.166	1.33	0.007	2.04	0.159
5	0.158	0.90	0.004	0.96	0.154
15	0.157	1.20	0.002	0.72	0.155
30	0.161	1.60	0.003	2.33	0.158
60	0.155	0.68	0.002	2.80	0.153

*Media de tres medidas.

Por otro lado, se estudió el tiempo de espera entre el final de la extracción y la lectura de absorbancia (separación de fases). Los resultados obtenidos (Tabla 3.8) demuestran que se debe esperar la completa separación de las fases (en torno a 15 min.). Este tiempo de separación de fases fue, en general, mayor para las muestras que para los patrones, por lo que en el método propuesto se recomiendan 30 min. de espera.

Tabla 3.8. Evolución de las señales de la muestra y el blanco de la muestra con el tiempo de separación de fases.

Tiempo / min.	muestra*	cv (%)	blanco*	cv (%)	resta
0	0.189	0.53	0.026	4.50	0.163
2	0.188	1.84	0.032	0.00	0.156
5	0.215	1.23	0.024	2.37	0.191
15	0.223	0.90	0.028	4.17	0.195
30	0.235	1.18	0.038	2.63	0.197

*Media de tres medidas.

Finalmente, se comprobó que tiempos de agitación de entre 0.5 y 10 minutos conducían a unos mismos rendimientos de extracción, por lo que se recomiendan 30 segundos de agitación.

2.4.6. Influencia de la concentración de amoníaco.

Con el objeto de hallar la naturaleza del grupo de especies de cloro determinadas según el método propuesto, a saber, cloro residual libre, combinado o total, se estudió la influencia de la concentración de amoníaco, pues, tal y como se ha descrito en la *Introducción*, las cloraminas son las principales representantes del cloro residual combinado. Para ello, en vasos de precipitados se mezclaron volúmenes adecuados de disolución de amoníaco e hipoclorito para llegar a un mismo volumen final (20 ml) y una concentración de cloro de $275 \mu\text{g l}^{-1}$. Después de la mezcla se lleva a cabo la determinación de cloro según el procedimiento propuesto. Los resultados obtenidos se recogen en la Tabla 3.9. Como puede verse, en el rango de relaciones molares de $\text{Cl}_2:\text{NH}_3$ entre 1:0 y 1:8 ni la señal ni el blanco se ven significativamente afectados. Eso significa que las cloraminas son capaces de oxidar, en estas condiciones, el yoduro a yodo, y por tanto son detectadas por este método con la misma sensibilidad que el cloro libre. Se puede concluir, pues, que según este método se determina cloro residual total (libre y combinado).

Tabla 3.9. Variación de las absorbancias de la muestra y del blanco de reactivos con la adición de distintas cantidades de amoníaco antes de la reacción de oxidación.

mol Cl_2 : mol NH_3	muestra*	cv (%)	blanco*	cv (%)
1 : 0	0.452	1.80	0.004	15.7
1 : 2	0.447	1.89	0.003	34.6
1 : 4	0.454	1.15	0.002	50.0
1 : 6	0.463	1.50	0.003	57.7
1 : 8	0.445	1.61	0.002	50.0

*Media de tres medidas.

2.4.7. Características analíticas.

Trabajando como se describe en el procedimiento, se obtiene la siguiente recta de calibrado ($n = 8$):

$$A = 1.672 \cdot [\text{Cl}_2] + 0.007$$

donde A = absorbancia y $[Cl_2]$ representa $mg\ Cl_2\ l^{-1}$. El resto de características analíticas son: $S_{y/x} = 0.003$, $S_{ordenada} = 0.002$, $S_{pendiente} = 0.005$, $R^2 = 0.999$, $LDD = 0.005\ mg\ Cl_2\ l^{-1}$ y $LDQ = 0.02\ mg\ Cl_2\ l^{-1}$. El rango lineal del método va de 0 a 0.6 $mg\ Cl_2\ l^{-1}$. El coeficiente de variación del método, definido como: $100 \cdot S_{y/x} / (\text{pendiente} \cdot \text{media de los patrones usados en la recta de calibrado})$ es 0.6%.

La exactitud del método se estudió mediante pruebas de recuperación y por comparación de los resultados con los obtenidos por el método de la *o*-tolidina desarrollado en la primera parte del presente capítulo.

Adiciones de estándar de 0.1, 0.2 y 0.3 $mg\ Cl_2\ l^{-1}$ a 26 muestras diferentes de agua gris, procediendo de modo análogo al descrito para el estudio del método de la *o*-tolidina, condujo a recuperaciones comprendidas en el intervalo 97 – 103 %.

En cuanto a la comparación con el método de la *o*-tolidina, 20 muestras fueron analizadas mediante ambos métodos. La representación gráfica de los resultados obtenidos con el método extracto-fotométrico en estudio (Y) frente al método de la *o*-tolidina (X), como puede verse en la Figura 3.14, para un nivel de confianza del 95%, es una recta que coincide con la recta ideal de ordenada cero y pendiente 1 ($Y = (1.005 \pm 0.004) x + (0.000 \pm 0.002)$, $R^2 = 0.9984$), lo que demuestra la concordancia entre ambos métodos.

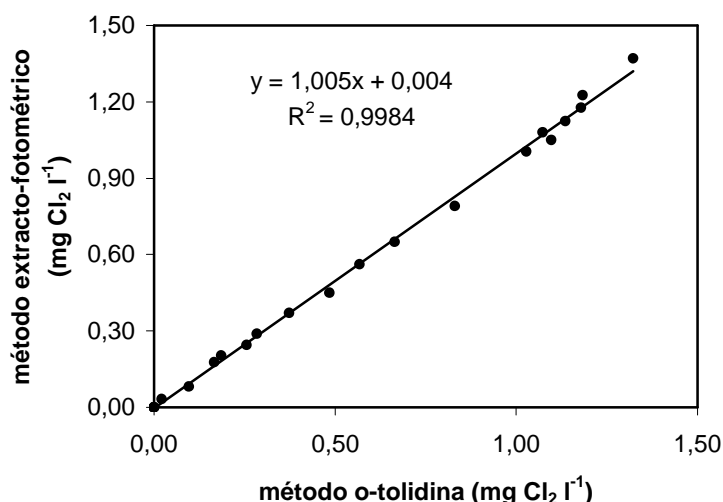


Figura 3.14. Representación de los valores de concentración de cloro residual total ($mg\ Cl_2\ l^{-1}$) obtenidos para 20 muestras de agua gris clorada mediante el método propuesto frente a los obtenidos por el método adaptado de la *o*-tolidina descrito en la primera parte del presente capítulo.

3.- Comparación de los métodos de determinación de cloro residual en agua gris.

En primer lugar se compararon las características analíticas del método extracto-fotométrico con dos métodos fotométricos usados habitualmente para la determinación de cloro residual en aguas potables; son el método de la *o*-tolidina (primera parte del presente capítulo) y el método de la DFD [APHA, 1992]. La sensibilidad obtenida para el método extracto-fotométrico, expresada como la pendiente de la recta de calibrado, fue 2.5 y 9.3 veces superior respectivamente. Esto es un hecho relevante para el análisis de agua gris, ya que como se ha mencionado previamente, permite diluir la muestra para evitar las interferencias de la matriz. En la Tabla 3.10 se comparan las características analíticas de los tres métodos comentados.

Tabla 3.10. Características analíticas de los tres métodos analíticos para la determinación de cloro con detección fotométrica estudiados: método de la *o*-tolidina, método de la DFD y método de extracción líquido-líquido.

Método	<i>o</i> -tolidina	DFD	extracto-fotométrico
pendiente	0.669	0.180	1.672
ordenada	-0.012	-0.002	0.007
R ²	0.9995	0.9961	0.9998
S _{y/x}	0.0117	0.0054	0.0033
S _{pend.}	0.0082	0.0065	0.0048
S _{o.o.}	0.0090	0.0041	0.0024
Rango lineal (mg Cl ₂ l ⁻¹)	0 – 3.0	0 – 4.0	0 – 0.6
LDD (µg Cl ₂ l ⁻¹)*	56	90	5
LDQ (µg Cl ₂ l ⁻¹)**	185	300	17
cv (%)***	1.7	1.5	0.6
λ (nm)	437	515	362

*Calculado como $3 \cdot S_{y/x} / \text{pendiente}$

**Calculado como $100 \cdot S_{y/x} / \text{pendiente}$

***Calculado como $100 \cdot S_{y/x} / (\text{pendiente} \cdot \text{media de los patrones usados en la recta de calibrado})$

En segundo lugar, la cinética de la reacción con dichos reactivos orgánicos se ve afectada por la matriz del agua gris, tal y como se explica en la primera parte del presente capítulo para la *o*-tolidina y en la Figura 3.15 para la DFD. En ella se ve la evolución de la absorbancia medida a 515 nm (longitud de onda recomendada para este método) para dos patrones, agua potable de la red de distribución y agua gris clorada. Los valores bajos de

concentración presentan medidas constantes (curvas b y c), sin embargo, altas concentraciones de cloro (curva a) presentan una rápida disminución correspondiente a la rápida reacción inicial y posterior degradación del producto formado. Inesperadamente, el agua gris (experiencia llevada a cabo con 40 muestras de distinto origen) presenta un aumento de la absorbancia con el tiempo. Esto se puede explicar en términos de formación de cloraminas, que presentan una menor reactividad con la DFD. Obviamente, estos hechos conducen a una pérdida de precisión e inhabilitan el método para la determinación de cloro residual el agua gris.

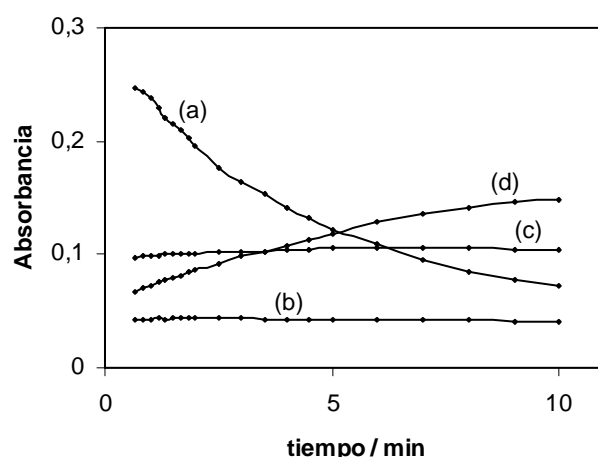


Figura 3.15. Evolución de la absorbancia a 515 nm con el tiempo, correspondiente a la reacción entre el cloro residual y la DFD [APHA, 1992] con varios tipos de muestras a distintas concentraciones: (a) patrón de 1.4 mg Cl₂ l⁻¹; (b) agua potable 0.25 mg Cl₂ l⁻¹; (c) patrón de 0.5 mg Cl₂ l⁻¹; (d) agua gris clorada.

A la misma conclusión se llega al comparar el método adaptado de la *o*-tolidina con el método de la DFD [APHA, 1992]. Como puede verse en la Figura 3.16, los resultados demuestran una nula correlación entre ambos métodos, lo que confirma la necesidad de adaptación de los métodos analíticos habituales para realizar análisis en agua gris.

Finalmente, el método propuesto por Bosch en 1994 [Bosch, 1994] presenta la ventaja de usar un reactivo (3,3',5,5'-tetrametilbencidina, TMB) que no presenta los problemas de toxicidad de la *o*-tolidina, al tener todas las posiciones en meta al grupo amino ocupadas por grupos metilo. No obstante, las características analíticas del método son similares en cuanto a sensibilidad y selectividad, y por tanto no se justifica otro capítulo dedicado a este reactivo.

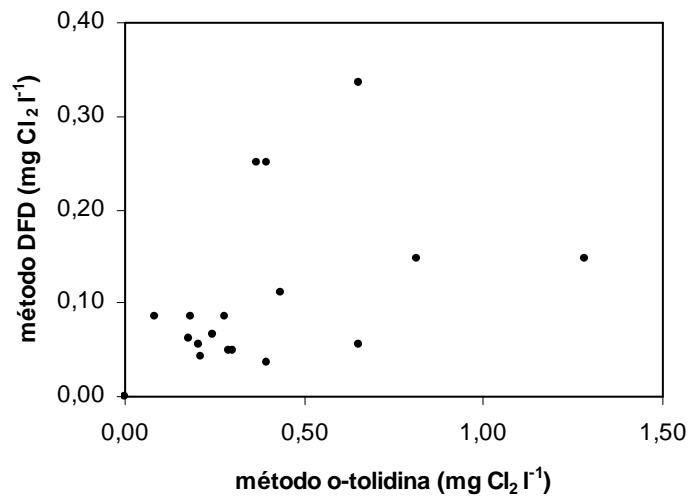


Figura 3.16. Representación de los valores de concentración de cloro residual total (mg Cl₂ l⁻¹) obtenidos para 18 muestras de agua gris clorada mediante el método de la DFD [APHA, 1992] frente a los obtenidos por el método adaptado de la *o*-tolidina descrito en el *Capítulo 3*.

CAPÍTULO 4. CINÉTICAS DE CONSUMO DE CLORO EN AGUA GRIS

Introducción.

Es conocida la inestabilidad de las disoluciones acuosas del cloro y derivados. La descomposición se ve afectada por factores como la luz, la temperatura y la concentración de cloro. Por otro lado, también es conocido que al clorar un agua con una determinada concentración inicial, ésta disminuye continuamente con el tiempo (Figura 4.1) debido además a las reacciones con la materia orgánica presente en el agua, el biofilm que se forma en las paredes internas de las tuberías [Kiene, 1998; Lu, 1999] y los propios elementos del sistema de canalización [Gotoh, 1989; Hallam, 2002], dependiendo además de su grado de corrosión [Kiene, 1998]. Dado que en la mayoría de sistemas de distribución de aguas se utiliza cloro o derivados para la desinfección y se utiliza su concentración a la salida del sistema como criterio de trabajo, es de evidente interés el conocimiento del comportamiento de esos desinfectantes en las aguas desinfectar [Powell, 2000].

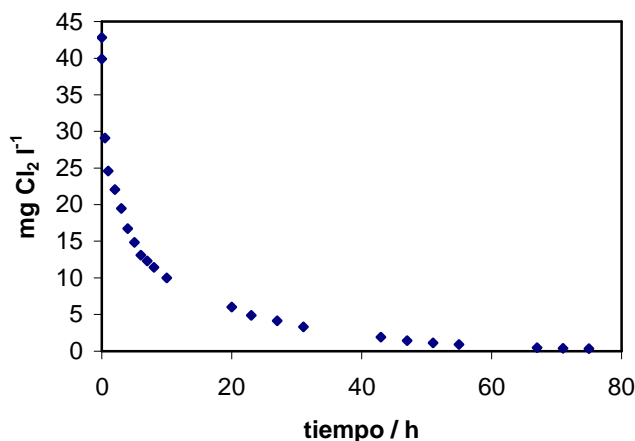


Figura 4.1. Disminución de la concentración de cloro con el tiempo en una muestra de agua gris clorada. Dosis inicial de cloro: 43 mg Cl₂ l⁻¹.

El comportamiento del cloro y derivados en diversos tipos de aguas (especialmente potables) ha sido ampliamente estudiado, e incluso se han propuesto algunos modelos matemáticos que permitan predecir su concentración a lo largo y al final del sistema de

distribución. Para aguas potables se suele asumir una cinética de primer orden [Grayman, 1988], mientras que para aguas residuales depuradas se obtienen mejores resultados con una cinética de doble primer orden.

Este trabajo constituye el primer estudio sobre cinéticas de consumo de cloro en agua gris, proponiéndose un modelo cinético basado en una cinética de doble primer orden y estudiándose los factores que afectan a dicha cinética. La información derivada de este trabajo permitiría planificar mejor la cloración de las aguas grises, lo cual implica ajustar las dosis iniciales para que sean mínimas (minimizar su utilización) y manteniendo una concentración a la salida que garantice la seguridad higiénico-sanitaria de los usuarios.

Este trabajo, al haberse realizado a escala de laboratorio, no ha tenido en cuenta la pérdida de cloro por reacción con el biofilm de las tuberías, que es muy importante en los sistemas urbanos de distribución de aguas potables. No obstante, las conclusiones pueden ser extrapoladas a sistemas como los descritos en esta Memoria, donde la reutilización de aguas grises se lleva a cabo en el mismo lugar en que se producen, evitando el transporte a largas distancias y por tanto minimizando el tiempo de contacto con la superficie interna de las canalizaciones.

Finalmente, cabe recordar que, desde el punto de vista de la reutilización de aguas grises, la concentración de desinfectante es un parámetro relevante, ya que una vez consumido éste tendría lugar una rápida recontaminación bacteriana mucho más rápida de la que se daría en aguas potables [Zhang, 2002]. En consecuencia, la dosis de cloración, su consumo por parte del agua gris y el tiempo de residencia del agua gris en el sistema son variables críticas para los sistemas de reutilización de aguas grises.

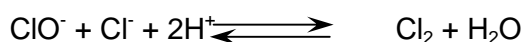
1.- Material y métodos.

Para el seguimiento de la variación de la concentración de cloro con el tiempo se usaron 200 ml de muestra cada vez, que eran cloradas manualmente con una concentración inicial de cloro en torno a 40 mg Cl₂ l⁻¹, y mantenidas a 28 °C durante el experimento. Las muestras fueron recogidas en recipientes de vidrio estériles, y los experimentos se iniciaron como máximo 1 hora después de la toma de muestra. Para la determinación de cloro residual se utilizó el método propuesto de la o-tolidina (ver *Capítulo 3*), realizándose determinaciones a intervalos determinados durante 3 días.

Se utilizaron dos tipos de muestra: agua gris no tratada procedente del Hotel Brasilia y agua gris doméstica (ver *Capítulo 2*, apartado 1.3.1).

Los estudios de la influencia de las cantidades de detergentes y bacterias se realizaron usando agua gris sintética, la cual se obtuvo mezclando cantidades adecuadas de NaHCO₃, CaCl₂, Ca(NO₃)₂, MgSO₄, KNO₃, FeCl₃, ZnCl₂, CuSO₄, gel de ducha comercial (1 ml l⁻¹) y una suspensión concentrada de coliformes. La concentración resultante de las diferentes especies era: Ca²⁺ 60.0 mg l⁻¹, Mg²⁺ 4.9 mg l⁻¹, Na⁺ 49.3 mg l⁻¹, K⁺ 1.1 mg l⁻¹, Cu²⁺ 0.05 mg l⁻¹, Fe³⁺ 0.41 mg l⁻¹, Zn²⁺ 0.94 mg l⁻¹, Cl⁻ 42.1 mg l⁻¹, HCO₃⁻ 130.7 mg l⁻¹, SO₄²⁻ 19.5 mg l⁻¹, NO₃⁻ 12.8 mg l⁻¹, pH 8.6, coliformes totales 10⁶ UFC/100 ml, detergentes aniónicos 37.6 mg l⁻¹, demanda química de oxígeno (DQO) 126.3 mg O₂ l⁻¹, carbono orgánico total (COT) 25.7 mg C l⁻¹ (los 5 últimos fueron determinados experimentalmente).

El hipoclorito de sodio fue estandarizado diariamente según el método yodométrico normalizado [Boltz, 1978; APHA, 1992] y su concentración expresada como Cl₂, según la relación descrita en la *Introducción*, apartado 5.1:



Las disoluciones de trabajo fueron preparadas por dilución con agua. Todas las disoluciones se prepararon con agua destilada-desionizada Milli-Q (18.2 MΩ cm).

Los resultados obtenidos fueron tratados con el programa *Sigma-Plot 4.0* (SPSS Corp., USA). Los parámetros cinéticos fueron obtenidos ajustando los puntos experimentales a la Ecuación 1. También se calcularon el coeficiente de determinación y el error estándar (desviación estándar de las diferencias entre el valor de cloro predicho por el modelo y el obtenido experimentalmente).

2.- Ecuación matemática para el modelo cinético.

En primer lugar se obtuvieron las curvas cinéticas para un determinado número de muestras. Mediante el programa *Sigma-Plot* se ajustaron dichas curvas a varios modelos cinéticos, comparándose, además de las correspondientes gráficas, los coeficientes de

determinación y la desviación estándar de los residuales, tal y como se recoge en la Tabla 4.1.

Tabla 4.1. Modelos cinéticos probados para ajustar las curvas obtenidas experimentalmente.

	Ecuación	R^2	S^c
Modelo empírico ^a	$C_o - kt^2$	0.977	1.2
Primer orden	$C_o \exp(-kt)$	0.942	2.1
Primer orden con un componente estable ^b	$C^* + (C_o - C^*) \exp(-kt)$	0.961	1.9
Doble primer orden	$C_o x \exp(-k_1 t) + C_o(1-x) \exp(-k_2 t)$	0.993	0.7
Segundo orden	$(kt + 1/C_o)^{-1}$	0.972	1.5

^aModelo cinético empírico propuesto por Taras [Taras, 1950].

^bSupone que una parte del cloro residual inicial persiste indefinidamente.

^cDesviación estándar de los residuales.

Como puede verse, el modelo que mejor se ajustó fue el de la cinética de doble primer orden, según el cual toda la disminución de la concentración de cloro es debida a dos reacciones independientes, cada una de primer orden. A partir de este momento todas las curvas fueron ajustadas a este modelo matemático para intentar comprender y predecir el comportamiento de las aguas grises cloradas.

De acuerdo con el modelo propuesto, al clorar una muestra de agua gris con hipoclorito ($C_{añadido}$ indica la concentración añadida expresada como Cl_2) tienen lugar una serie de reacciones rápidas (reacciones redox y de sustitución con sustancias orgánicas e inorgánicas) que conducen a la formación de unos productos de reacción que pueden clasificarse en dos grupos (Figura 4.2):

- El primer grupo incluye las reacciones con agentes reductores (como por ejemplo reductores inorgánicos y antioxidantes orgánicos comerciales) que reducen el hipoclorito a ion cloruro. Estas reacciones en agua gris suponen un consumo importante del hipoclorito introducido. C_w denota la parte de $C_{añadido}$ que sigue estas reacciones.

- El segundo grupo incluye la formación de compuestos clorados que mantienen capacidad oxidante y desinfectante. La concentración total de desinfectante (C_o), también llamado cloro residual, incluye estos productos y el cloro que permanece sin reaccionar (si queda). Por tanto, $C_{añadido} = C_w + C_o$.

Después de estas rápidas reacciones iniciales, y desde el punto de vista cinético, entre las especies con capacidad desinfectante que permanecen en disolución (C_o) se pueden distinguir dos grupos:

- Fracción de mayor reactividad, sea x su fracción molar, cuya concentración se indica mediante $x \cdot C_o$, y que incluye el cloro residual libre.

- Fracción con menor reactividad, cuya concentración se indica mediante $(1-x) \cdot C_o$, y que incluye el cloro residual combinado (cloraminas y otras especies cloradas no incluidas en el grupo anterior).

Nótese que los valores de x están comprendidos entre 0 y 1.

De este modo, si ambas fracciones reaccionan de forma independiente con los constituyentes del agua gris, que podemos asumir en exceso de acuerdo con una cinética de primer orden, la variación de la concentración de cloro residual con el tiempo se puede expresar mediante la siguiente ecuación:

$$C = C_o \cdot x \cdot \exp(-k_1 \cdot t) + C_o \cdot (1 - x) \cdot \exp(-k_2 \cdot t) \quad \text{Ecuación 1}$$

donde $k_1 > k_2$, por definición de x (x = fracción del cloro residual con una mayor reactividad; también llamado cloro residual libre).

De acuerdo con este modelo, el comportamiento del hipoclorito añadido al agua gris puede ser expresado en función de cuatro parámetros: dos constantes cinéticas (k_1 y k_2), la concentración de cloro residual inicial (C_o) y la fracción de dicha concentración que disminuye más rápidamente (x). Por otro lado, si se conoce la cantidad inicial de cloro añadida, la resta $C_{añadido} - C_o$ es una medida de la fracción de hipoclorito que ha sido reducida mayoritariamente a ion cloruro (C_w). De acuerdo con este comportamiento descrito para el cloro en agua gris, cabe indicar que el modelo propuesto en este trabajo (Ecuación 1) no considera dicha fracción. Por este motivo, el tratamiento matemático de las curvas experimentales se inició a los 30 segundos de la adición del desinfectante. En caso de iniciar a $t = 0$ s, los ajustes obtenidos son peores que los que se muestran en la Tabla 4.1. Este hecho ya ha sido descrito por otros autores para el agua potable [Bocelli, 2003].

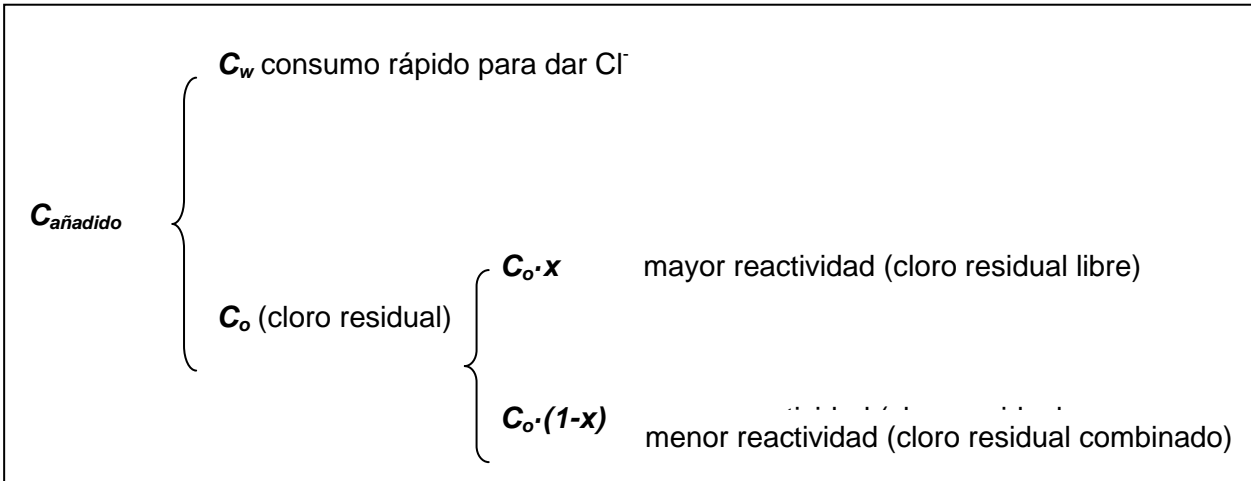


Figura 4.2. Distribución del cloro añadido en agua gris.

El consumo de desinfectante C_w puede ser relevante en agua gris, que contiene antioxidantes presentes en los productos de higiene, tal y como demostraron varias experiencias con el habitualmente usado hidroxitolueno butilado (*BHT*), que reduce el hipoclorito a cloruro. Este consumo de desinfectante, que el modelo propuesto permite estimar si se conoce $C_{añadido}$, debe tenerse en cuenta a la hora de establecer las cantidades de cloro a desinfectar. En caso contrario se podría dar una situación de desinfección incompleta, con el consiguiente riesgo para los usuarios.

En total se obtuvieron curvas cinéticas para unas 45 muestras de agua gris distintas. En la Tabla 4.2 se muestran los valores medios de los parámetros cinéticos obtenidos según el modelo propuesto. Se observa una elevada variación en los parámetros, de acuerdo con una elevada variación en la composición de las muestras de agua gris, tal y como se ha indicado en el *Capítulo 2*.

Tabla 4.2. Parámetros obtenidos para 45 muestras de agua gris real mediante el modelo propuesto de la cinética de doble primer orden.

	C_w ($mg\ l^{-1}$)	C_o ($mg\ l^{-1}$)	x	k_1 (h^{-1})	k_2 (h^{-1})
Promedio	10	31	0.4	2	0.08
S	7	7	0.2	1	0.04
CV(%)	71	23	37	80	54
Máximo	32	41	0.9	7	0.19
Mínimo	0.7	8	0.2	0.1	0.01

S, desviación estándar. CV, coeficiente de variación.

Usando los valores de la tabla anterior (Tabla 4.2), se puede dibujar la evolución promedio teórica con el tiempo de cada una de las fracciones consideradas en el modelo propuesto (Figura 4.3).

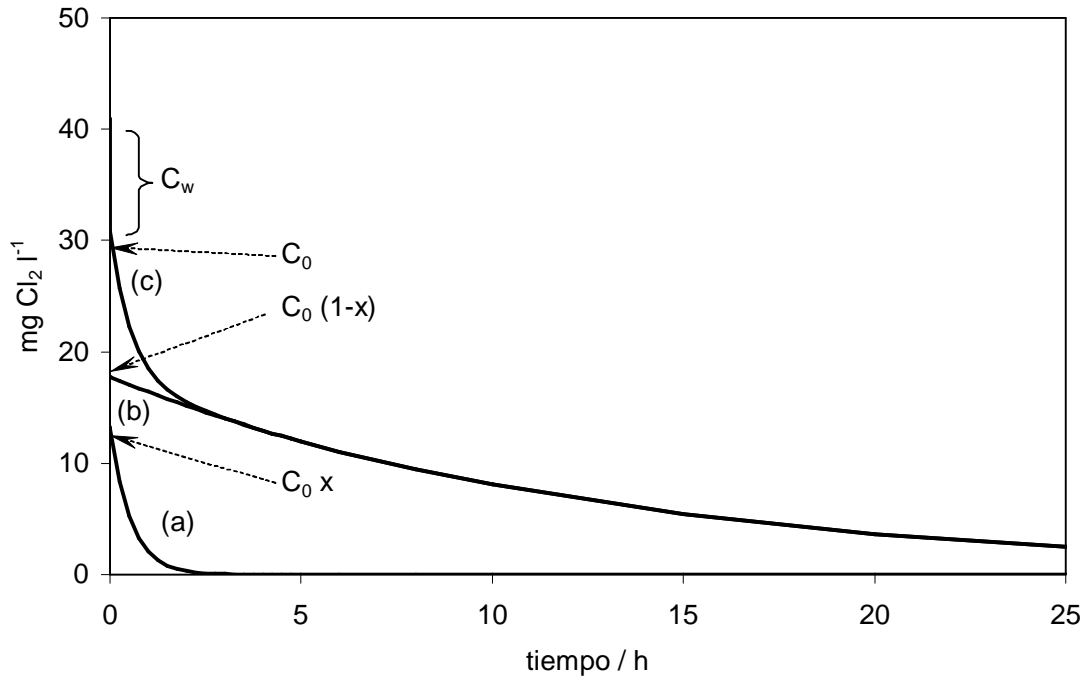


Figura 4.3. Evolución teórica con el tiempo de las distintas fracciones del cloro añadido a partir de los valores de la Tabla 4.2. (a) Fracción más reactiva; (b) fracción menos reactiva; (c) suma de las curvas (cinética real).

Como puede verse en la Figura 4.3, en torno al 25% del hipoclorito añadido (C_w) es reducido a ion cloruro, sin propiedades desinfectantes. Por su parte, el cloro residual (C_0) se divide en dos fracciones muy distintas desde el punto de vista cinético (la relación de constantes de velocidad es $k_1 / k_2 = 2.0 / 0.08 = 25$).

La fracción más reactiva ($C_0 \cdot x$) se consume rápidamente, aproximadamente en 3 horas, con lo que, pasadas varias horas, la concentración de cloro residual viene determinada por la constante k_2 y por la concentración inicial de esta fracción, $C_0 \cdot (1-x)$. En consecuencia, son estos los parámetros críticos a la hora de predecir la concentración de cloro residual a las 48 h de la cloración (tiempo de residencia habitual en los sistemas de reutilización de aguas grises). Así, cualquier modificación que suponga una disminución en x y k_2 implicará un más lento consumo de cloro, con lo que se puede pensar en reducir la dosis inicial sin aumentar el riesgo sanitario.

3.- Influencia de distintos factores en la cinética de consumo de cloro en agua gris.

Para esta segunda parte del estudio se utilizaron 14 muestras de agua gris doméstica (ver *Capítulo 2*, apartado 1.3.1). En la Tabla 4.4 se recogen los valores medios de los parámetros ajustados según el modelo propuesto para dichas muestras. Si se comparan estos valores con los obtenidos para agua gris real, se observa que los coeficientes de variación son más bajos pero continúan siendo altos, a pesar de que la composición química debiera ser relativamente constante. Este hecho puede atribuirse a la influencia que ejerce la materia de origen antropogénico (no natural) sobre la demanda de cloro.

Tabla 4.4. Valores medios de los parámetros obtenidos según el modelo propuesto para 14 muestras de agua gris obtenida en condiciones controladas.

	C_w (mg l ⁻¹)	x	k_1 (h ⁻¹)	k_2 (h ⁻¹)
Promedio	8.7	0.34	1.34	0.047
S	2.1	0.06	0.43	0.019
CV(%)	24	19	32	41
Máximo	11.2	0.45	2.3	0.09
Mínimo	5.0	0.28	0.8	0.024

S, desviación estándar. CV, coeficiente de variación.

Las variables que afectan al consumo de cloro se pueden clasificar en tres grupos. Un grupo incluye parámetros relacionados con la composición del agua gris; su estudio es interesante porque permite predecir la demanda de cloro en función de la composición del agua gris. Se estudiaron:

- pH, concentración de detergentes y cantidad de microorganismos.
- El segundo grupo incluye la adición de determinados productos químicos y su dosificación. De acuerdo con algunos tratamientos químicos usados habitualmente en aguas potables, se estudiaron: amoníaco, coagulantes catiónicos (sulfato de aluminio y tricloruro de hierro) y preoxidación con permanganato de potasio.

- Finalmente, el tercer grupo se refiere a los tratamientos físicos, como la filtración y el tiempo de almacenamiento.

3.1. pH.

De acuerdo con los datos del *Capítulo 2* de esta Memoria, el pH de las muestras de agua gris con las que se ha trabajado oscila entre 6.7 y 7.7. Los valores de pH inferiores a 6 deben evitarse para prevenir la aparición de Cl₂, muy irritante. Se estudió la influencia del pH sobre el consumo de cloro en el intervalo 6 – 9, para detectar una eventual estabilización del cloro residual en medio básico. Los valores de pH deseados se obtuvieron ajustándolo con NaOH o HCl.

Los valores obtenidos para las constantes cinéticas se resumen en la Tabla 4.5, mostrando que los parámetros cinéticos no tienen una relación significativa con el pH. Por tanto, el ajuste del pH en este intervalo no es relevante en cuanto a la velocidad de consumo de cloro, pero se recomienda su seguimiento para evitar llegar valores ácidos que pudieran dar lugar a la aparición de Cl₂.

Tabla 4.5. Parámetros cinéticos obtenidos mediante el modelo propuesto para agua gris sintética con distintos valores de pH. Dosis inicial de cloro: 42 mg l⁻¹.

pH	6.5	7.0	7.5	8.0	8.5	9.0
k_1 (h ⁻¹)	0.95	0.66	1.61	0.87	0.76	1.60
k_2 (h ⁻¹)	0.035	0.036	0.036	0.035	0.035	0.037
x	0.35	0.27	0.30	0.33	0.31	0.31
C_w (mg l ⁻¹)	8.6	9.6	6.8	7.2	8.6	6.5

3.2. Concentración de detergentes.

Se obtuvieron las curvas cinéticas para diversas muestras de agua gris sintética con distintas concentraciones de jabón comercial que contenía una mezcla de detergentes aniónicos, catiónicos, no iónicos y anfóteros. Como puede verse en la Figura 4.4, cuanto mayor es la concentración de detergentes más rápidamente disminuye la concentración de cloro con el tiempo.

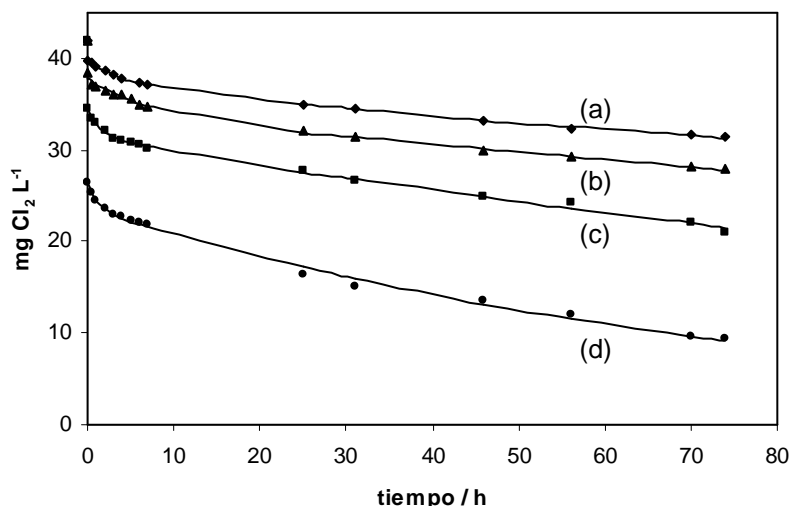


Figura 4.4. Evolución de las cinéticas de consumo de cloro en agua gris sintética con cantidades crecientes de jabón. (a) 0.5 g l⁻¹; (b) 1.0 g l⁻¹; (c) 2.0 g l⁻¹; (d) 4.0 g l⁻¹.

Los valores obtenidos para las constantes cinéticas (Tabla 4.6) revelan que la concentración de detergentes está directamente relacionada con el cloro residual que la muestra consume rápidamente (C_w). La relación lineal es:

$$C_w (\text{mg Cl}_2 \text{ l}^{-1}) = 3.86 \cdot \text{concentración de jabón (g l}^{-1}) \quad R^2 = 0.998$$

Tabla 4.6. Parámetros cinéticos obtenidos con el modelo propuesto para agua gris sintética con distintas concentraciones de jabón. Dosis inicial de cloro: 42 mg l⁻¹.

Jabón (g l ⁻¹)	0.5	1.0	2.0	4.0
k_1 (h ⁻¹)	0.19	0.16	0.64	0.83
k_2 (h ⁻¹)	0.0022	0.0028	0.0051	0.013
x	0.075	0.095	0.092	0.11
C_w (mg l ⁻¹)	2.2	4.0	7.5	15.5

Estos resultados sugieren que el rápido consumo inicial de cloro (C_w) está relacionada estequiométricamente con la cantidad de jabón presente en la muestra. Este hecho se puede atribuir a la presencia de sustancias estabilizantes con propiedades antioxidantes en los preparados comerciales del jabón. Por otro lado, la presencia de jabón también afecta a las constantes cinéticas: k_1 y k_2 aumentan con la concentración de jabón. Este hecho se puede atribuir a la limitación del modelo de la cinética de primer orden, según

el cual la concentración de las especies que reaccionan con el cloro está incluida en la constante. Desde el punto de vista práctico, estos resultados indican que el jabón es un consumidor de cloro importante en las muestras de agua gris clorada. En consecuencia, cualquier tratamiento (o cambio de hábitos personales) que disminuya su concentración repercutirá en una menor demanda de cloro.

3.3. Cantidad de microorganismos.

Un aumento en la concentración de microorganismos en la muestra de agua gris supone un aumento en la velocidad de consumo de cloro, de la misma forma en que ocurría para el jabón. En términos generales, los parámetros cinéticos siguen una evolución similar (Tabla 4.7), pero en este caso el modelo revela que la presencia de cantidades crecientes de microorganismos incrementa también la fracción x más reactiva del cloro residual (para el jabón este efecto no era significativo). Esto quiere decir que hay especies químicas normalmente incluidas en la fracción menos reactiva (como por ejemplo las cloraminas) que reaccionan rápidamente con los microorganismos y por tanto cinéticamente se incluyen en la fracción más reactiva. En otras palabras: además de la relación estequiométrica con el consumo de cloro, grandes cantidades de microorganismos contribuyen a hacer el cloro residual más reactivo, y por este motivo cuanto menor sea su número en agua gris más lentamente disminuirá la concentración de cloro.

Tabla 4.7. Parámetros cinéticos obtenidos mediante el modelo propuesto para agua gris sintética con distintas cantidades de bacterias. Dosis inicial de cloro: 42 mg l⁻¹.

Bacterias · 10 ⁶ (UFC/100 ml)	0.5	1.0	2.0	4.0
k_1 (h ⁻¹)	0.17	0.23	0.58	0.73
k_2 (h ⁻¹)	0.0049	0.0057	0.014	0.060
x	0.11	0.23	0.27	0.41
C_w (mg l ⁻¹)	5.7	6.5	7.3	9.2

3.4. Concentración de amoníaco.

El amoníaco reacciona con el hipoclorito para formar cloraminas. Las cloraminas se usan habitualmente en la desinfección de aguas potables, ya que, con un tiempo de contacto adecuado, tienen el mismo poder desinfectante que el hipoclorito pero menor capacidad oxidante [Maier, 2000; Vikesland, 2001; Zhang, 2002]. Así, se estudió el efecto de la adición de amoníaco en agua gris clorada. Los resultados obtenidos se recogen en la Figura 4.5, en la

cual se puede observar que, dependiendo de la cantidad de amoniaco añadida, el cloro residual presenta dos comportamientos bien distintos.

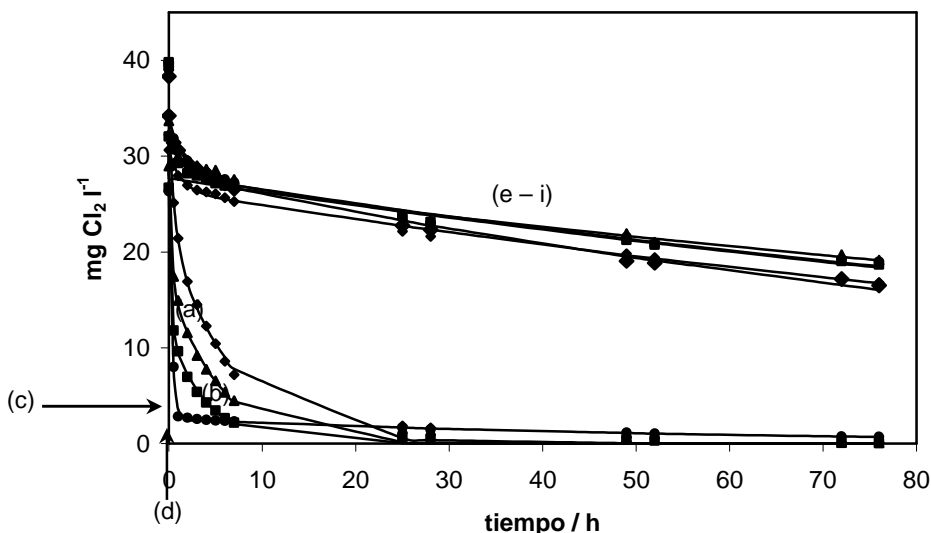


Figura 4.5. Curvas cinéticas correspondientes al consumo de cloro en presencia de amoniaco. Dosis inicial de hipoclorito: $40 \text{ mg Cl}_2 \text{ l}^{-1}$. Concentración de amoniaco, en mg l^{-1} : (a) sin NH_3 ; (b) 1; (c) 2; (d) 5; (e) 10; (f) 15; (g) 20; (h) 40; (i) 80; que corresponden a las siguientes relaciones molares amoniaco/hipoclorito: (a) 0; (b) 0.1; (c) 0.2; (d) 0.5; (e) 1.0; (f) 1.5; (g) 2.0; (h) 4.0; (i) 8.0.

Las curvas con una concentración de amoniaco correspondiente a una relación molar amoniaco/hipoclorito menor de 0.5 muestran una disminución rápida (curvas a – d). Tomando valores medios, la ecuación correspondiente a este grupo sería:

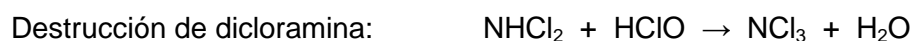
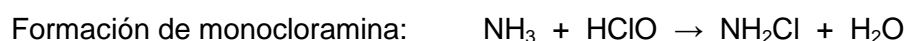
$$\text{mg Cl}_2 \text{ l}^{-1} = 31.3 \cdot 0.54 \cdot e^{-3.68 \cdot t} + 31.3 \cdot 0.46 \cdot e^{-0.16 \cdot t} \quad \text{Ecuación 2}$$

En cambio, para relaciones molares amoniaco/hipoclorito entre 1 y 9, el cloro residual queda fuertemente estabilizado, de forma que la disminución de la concentración de cloro llega a ser prácticamente independiente del exceso de amoniaco. En este caso (curvas e – i) la ecuación correspondiente sería:

$$\text{mg Cl}_2 \text{ l}^{-1} = 35.6 \cdot 0.17 \cdot e^{-0.53 \cdot t} + 35.6 \cdot 0.83 \cdot e^{-0.0054 \cdot t} \quad \text{Ecuación 3}$$

La siguiente serie de reacciones permite explicar este hecho, ya que en exceso de hipoclorito se favorece la formación de la dicloramina (que se descompone más rápidamente que la monocloramina mediante reacciones con el hipoclorito o la propia monocloramina).

Globalmente, en exceso de hipoclorito, el amoníaco actúa como un consumidor adicional de cloro.



Sin embargo, para cantidades de amoníaco equimoleculares (o mayores) se favorece la formación de la monocloramina (la cloramina menos reactiva), y en consecuencia el cloro residual permanece más tiempo en disolución. Si se comparan las ecuaciones 2 y 3, se puede observar que la presencia de amoníaco en niveles de concentración que favorecen la formación de monocloramina provoca también un notable incremento en la fracción molar x que presenta una disminución más lenta (de 0.46 a 0.83).

Estos hechos indican claramente que la cloraminación representa una estrategia adecuada para reducir las dosis de hipoclorito en la cloración de aguas grises. No obstante, sólo se obtendrán resultados significativos si la relación molar amoníaco/hipoclorito es del orden de 1 o superior. No debe esperarse ninguna mejora para relaciones molares inferiores.

Desde el punto de vista práctico, también se ha de tener en cuenta el proceso de mezcla de los dos reactivos, amoníaco e hipoclorito. Se puede hacer de dos maneras. Una es la adición separada de los reactivos a partir de disoluciones independientes; en este caso las cloraminas se forman directamente en el seno del agua gris. La otra alternativa consiste en mezclar previamente los reactivos y después añadir la mezcla al agua gris; las cloraminas se formarían en dicha mezcla y no en el agua gris. Los experimentos llevados a cabo para comparar ambas posibilidades se realizaron usando una relación molar amoníaco/hipoclorito = 1. En la Figura 4.6 se dibujan las curvas obtenidas en ambos casos, que resultaron ser paralelas. La curva inferior corresponde al proceso de mezcla previo. Estos resultados se pueden explicar como consecuencia de una descomposición más rápida de las cloraminas (en este caso de la monocloramina) en disoluciones concentradas, así como el consumo de cloro por reacción del hipoclorito con otras especies presentes en agua gris cuando se realiza la adición separada de los reactivos. En nuestras condiciones experimentales la concentración de la mezcla era 0.12 mol l^{-1} en ambos componentes, y la mezcla se preparó justo 2 minutos antes de añadirla al agua gris. Este corto periodo de tiempo dió como resultado una diferencia media de cloro residual entre las curvas de 5.7 mg

$\text{Cl}_2 \text{ l}^{-1}$. Los valores de las constantes cinéticas según el modelo propuesto permiten llegar a las mismas conclusiones: no hay diferencias significativas entre los parámetros cinéticos (x , k_1 y k_2), pero la concentración inicial disponible es menor cuando los reactivos son mezclados previamente (24.8 frente a $30.3 \text{ mg Cl}_2 \text{ l}^{-1}$). Es este un resultado crucial que debe ser tenido en cuenta en procesos de cloraminación, en los cuales debe evitarse el uso de mezclas concentradas de hipoclorito y amoníaco. En caso contrario se desperdicia una parte importante de dichos reactivos.

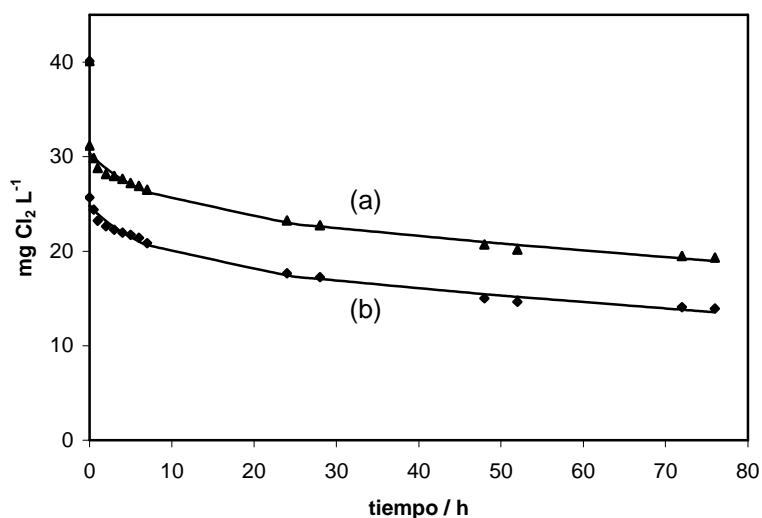


Figura 4.6. Cinéticas de consumo de cloro en agua gris en presencia de amoníaco según el modo de adición de los reactivos. (a) Añadidos por separado; (b) Añadidos conjuntamente en forma de mezcla concentrada.

3.5. Tratamiento con coagulantes.

El agua gris contiene cantidades importantes de materia coloidal [Ramon, 2004]. Por tanto, se estudió el efecto de la adición de coagulantes para eliminar esta materia susceptible de consumir cloro, así como su efecto sobre las cinéticas de consumo de cloro. Los productos coagulantes más habitualmente utilizados son sales de Al(III) y Fe(III) , ambos cationes de pequeño radio iónico y alta carga (alta carga nuclear efectiva). En este caso se usaron el sulfato de aluminio y el tricloruro de hierro. Para realizar el experimento, a 1 litro de agua gris se añadieron cantidades adecuadas de dichas sales y se agitó magnéticamente la solución primero durante 2 minutos a 8000 rpm (coagulación) y después durante 10 minutos a 2000 rpm (floculación). Después se dejó reposar hasta que la capa sobrenadante era clara (normalmente entre 30 y 60 minutos). Para llevar a cabo el proceso de cloración y el seguimiento de la cinética se tomaron 200 ml de dicho sobrenadante.

Se observó una ligera estabilización del cloro debida al tratamiento. No obstante, las curvas cinéticas no dependen mucho ni de la naturaleza ni de la dosis del coagulante. El ajuste de estas curvas al modelo cinético propuesto revela que las constantes cinéticas (k_1 y k_2) disminuyen en presencia de grandes cantidades de agente coagulante, mientras que C_o y x se pueden considerar constantes (Tabla 4.8).

Tabla 4.8. Parámetros cinéticos obtenidos mediante el modelo propuesto para dos sales coagulantes a distintas concentraciones. Dosis inicial de cloro: 42 mg l^{-1} .

$\text{FeCl}_3 \text{ (mg l}^{-1}\text{)}$	-	20	40	60	80	100
$k_1 \text{ (h}^{-1}\text{)}$	2.26	2.54	1.31	0.86	1.10	0.80
$k_2 \text{ (h}^{-1}\text{)}$	0.09	0.07	0.06	0.05	0.05	0.05
x	0.32	0.28	0.27	0.28	0.27	0.31
$C_w \text{ (mg l}^{-1}\text{)}$	1.27	0.35	0.79	0.72	0.0	0.98

$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \text{ (mg l}^{-1}\text{)}$	-	20	40	60	80	100
$k_1 \text{ (h}^{-1}\text{)}$	2.26	1.68	1.28	1.33	0.86	1.20
$k_2 \text{ (h}^{-1}\text{)}$	0.09	0.06	0.05	0.05	0.04	0.05
x	0.32	0.31	0.30	0.29	0.27	0.26
$C_w \text{ (mg l}^{-1}\text{)}$	1.27	1.96	0.68	0.0	1.78	2.04

A partir de estos datos se puede concluir que la presencia de materia coloidal no afecta a la distribución de las especies que forman el cloro residual (ya que x no cambia). Además, la materia coloidal tampoco está implicada en el rápido consumo inicial de hipoclorito (C_w tampoco cambia). No obstante, la presencia de materia coloidal aumenta significativamente las constantes de reacción del hipoclorito (igual que ocurría con los microorganismos). Esto podría significar que la materia coloidal cataliza las transformaciones del hipoclorito y, por tanto, favorece su consumo. Esta afirmación es coherente con el conocido hecho de que las superficies sólidas, dependiendo de su naturaleza (PVC, cemento, polietileno, etc.), afectan a la demanda de cloro en las redes de distribución de aguas, así como que la presencia de biofilm en las paredes internas de las tuberías aumenta la demanda de cloro [Lu, 1999; Hallam, 2002].

Por otro lado, cabe comentar que, para un sistema de reutilización de aguas grises, el tratamiento con coagulantes, además de disminuir la velocidad de consumo de cloro, provoca importantes mejoras en otros parámetros de calidad como por ejemplo la turbidez o los sólidos en suspensión.

Los dos coagulantes estudiados dieron resultados similares. La fase sólida precipitada era de color ocre para el Fe(III) y blanca para el Al(III).

3.6. Tratamiento con permanganato de potasio.

Normalmente el agua gris contiene compuestos reductores que reaccionan rápidamente con el hipoclorito (C_w). En consecuencia, cualquier tratamiento de preoxidación previo a la cloración disminuirá el consumo de cloro. De hecho, la preoxidación con $KMnO_4$ se usa habitualmente en aguas potables para mejorar la calidad del agua de bebida (elimina olores y sabores desagradables) y minimizar la formación de compuestos organoclorados. Además, también se ha demostrado que este tipo de tratamiento favorece los procesos de coagulación-floculación en aguas superficiales [Ma, 1993]. Por estos motivos se decidió estudiar la influencia de la preoxidación del agua gris con $KMnO_4$, así como sus efectos sobre las cinéticas de cloración.

Se añadieron dosis crecientes de $KMnO_4$ a muestras de agua gris y se mantuvieron con agitación (4000 rpm) durante 1 hora. Después las muestras así tratadas fueron filtradas a través de una malla de nylon de 25 μm , fueron cloradas con 41 mg $Cl_2 l^{-1}$ y se siguió la cinética de consumo de cloro tal y como se describe en el apartado de *Materiales y métodos* del presente capítulo. El resultado de las curvas obtenidas mediante el modelo propuesto se recoge en la Tabla 4.9.

Tabla 4.9. Parámetros cinéticos obtenidos con el modelo cinético propuesto para el tratamiento de preoxidación con distintas dosis de $KMnO_4$. Dosis inicial de cloro: 41 mg l^{-1} .

$KMnO_4$ (mg l^{-1})	0	2.0	5.0	10.0	15.0	20.0
k_1 (h^{-1})	0.80	0.86	1.19	1.07	0.96	0.96
k_2 (h^{-1})	0.05	0.05	0.04	0.04	0.04	0.04
x	0.44	0.39	0.39	0.37	0.39	0.37
C_w (mg l^{-1})	9.0	7.6	3.7	2.5	1.5	0.5

C_w disminuye con la cantidad de $KMnO_4$ sin efectos adicionales sobre el consumo de hipoclorito (x , k_1 y k_2 permanecen constantes). En consecuencia, puede afirmarse que el

proceso de preoxidación con KMnO_4 ha permitido una reducción en la dosis de hipoclorito proporcional a la cantidad de KMnO_4 añadido.

3.7. Filtración.

Como se ha visto en el *Capítulo 1*, la reutilización del agua gris, especialmente para la descarga de inodoros, requiere una adecuada filtración para eliminar determinados sólidos (pelos, etc.) que podrían dar lugar a problemas de obstrucción en canalizaciones, bombas y válvulas, además del correspondiente rechazo por motivos estéticos. En este caso se estudió la influencia del tamaño de poro de un filtro de malla de nylon en el intervalo comprendido entre 200 y 25 μm . Las curvas obtenidas no difieren significativamente entre sí, y por tanto no provocan mejoras en el consumo de cloro. Sin embargo, y como se ha dicho anteriormente, la filtración es necesaria para mejorar otras características del agua gris, como por ejemplo la turbidez y los sólidos en suspensión.

3.8. Tiempo de almacenamiento.

El tiempo de almacenamiento es una variable a tener en cuenta en sistemas de reutilización de aguas grises, especialmente en aquellos en que el agua gris se reutiliza en el mismo lugar en el que se produce, ya que la descomposición de los componentes del agua gris da lugar a la aparición de olores muy desagradables que impedirían su reutilización. Normalmente se recomienda un tiempo máximo de 48 horas. Sin embargo, no existen datos sobre la influencia de este tiempo sobre el consumo de cloro. Por tanto, se estudiaron periodos de almacenamiento entre 1 y 72 horas previos a la cloración. Se compararon dos condiciones de almacenamiento: aerobia (en contacto directo con la atmósfera, con una relación volumen/superficie = 7.6 cm) y anaerobia.

Como puede verse en la Figura 4.7, no se observaron diferencias significativas entre 1 y 48 horas. En cambio, a las 72 horas el consumo de cloro es más rápido en condiciones anaerobias. El modelo cinético propuesto asigna este hecho a un mayor consumo inicial de cloro (C_w pasa de 11 a 18 $\text{mg Cl}_2 \text{ l}^{-1}$), el cual puede ser atribuido a la generación de compuestos reductores procedentes del metabolismo bacteriano.

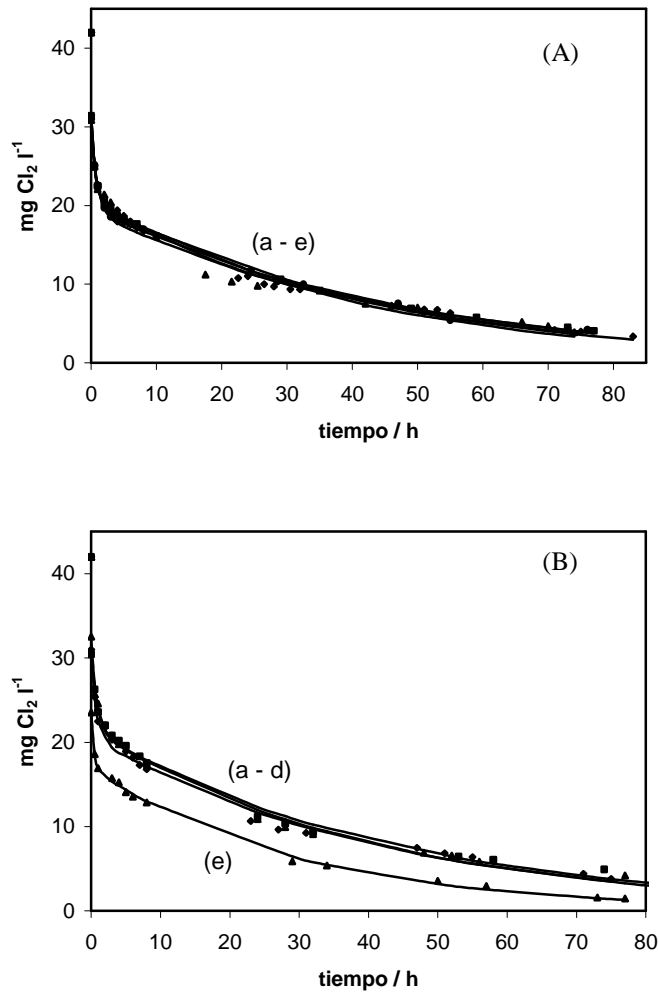


Figura 4.7. Evolución del consumo de cloro con el tiempo de almacenamiento en condiciones (A) aeróbicas, (B) anaeróbicas. Dosis inicial de cloro: 40 mg l⁻¹. (a) 1 h; (b) 6 h; (c) 24 h; (d) 48 h; (e) 72 h.

Tal y como han descrito otros autores [Dixon, 1999b] y confirmamos en nuestro laboratorio, durante el tiempo de almacenamiento el crecimiento de los microorganismos es exponencial. Por ejemplo, una muestra de agua gris que inicialmente contiene 100 UFC/100 ml, al cabo de 72 horas contiene $8.4 \cdot 10^6$ UFC/100 ml. Esta actividad microbiológica está proporcionalmente relacionada con el consumo de materia orgánica en general, y especialmente con los detergentes. Ambos hechos (aumento del número de microorganismos y disminución de la cantidad de detergentes), como se ha visto en este capítulo, tienen efectos contrarios sobre el consumo de cloro. Ambos efectos se compensan mutuamente, lo que explica el hecho de que el tiempo de almacenamiento no afecte al consumo de cloro de forma significativa hasta las 48 horas.

A partir de estos resultados resulta difícil concluir cuál ha de ser el mejor momento para clorar las aguas grises. Si la cloración tiene lugar justo después de la producción del agua gris, se interrumpe el crecimiento bacteriano, pero se necesita una dosis más elevada para poder mantener una cantidad de cloro adecuada a la salida del sistema de reutilización. En cambio, si se clora en puntos próximos a la salida, la dosis necesaria es mucho menor, pero aumenta el riesgo microbiológico a lo largo del sistema de reutilización. Son necesarias más experiencias para tener más criterio a la hora de decidir el momento de la cloración más adecuado.

Los resultados obtenidos sugieren que las condiciones aeróbicas son más recomendables que las anaeróbicas, especialmente para tiempos de almacenamiento superiores a 48 horas.

CAPÍTULO 5.

ESTUDIO DE LAS CURVAS DE CLORACIÓN DE AGUAS GRISES

Introducción.

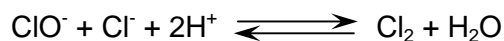
Se ha comentado en la *Introducción*, apartado 5.2, la particularidad de las reacciones entre el cloro y el amoníaco, y que al representar gráficamente el cloro residual encontrado en disolución frente al añadido se dibuja una curva que presenta un máximo y un mínimo, para después continuar ascendiendo. El mínimo de la curva recibe el nombre de punto de ruptura o “*breakpoint*”, y tiene importantes aplicaciones a la hora de establecer criterios sobre la cloración de aguas (potables).

A pesar del alto contenido en agentes reductores y materia orgánica del agua gris no tratada, en agua gris se observaron curvas similares a las obtenidas en aguas blancas. Por ello en este capítulo se estudian dichas curvas, su significado y sus implicaciones.

1.- Material y métodos.

En total se utilizaron 30 muestras de agua gris doméstica (ver *Capítulo 2*, apartado 1.3.1). Se recogieron en frascos de vidrio estériles y los experimentos se iniciaron como máximo 1 hora después de la toma de muestra. Las muestras fueron filtradas a través de una malla de nylon de 200 μm de tamaño de poro para eliminar los sólidos gruesos eventualmente presentes.

Todos los reactivos usados para la preparación de los reactivos fueron de grado analítico. La *o*-tolidina (3,3'-dimetil bencidina) fue adquirida a Probus (España), mientras que el resto de reactivos, solución al 5% (p/v) de hipoclorito sódico, tiosulfato de sodio, yodato de potasio, yoduro de potasio y almidón soluble, a Panreac (España). El hipoclorito de sodio fue estandarizado diariamente [Boltz, 1978; APHA, 1992] y su concentración expresada como Cl_2 , según la relación descrita en la *Introducción*, apartado 5.1:



Las disoluciones de trabajo fueron preparadas por dilución con agua. Todas las disoluciones se prepararon con agua destilada-desionizada Milli-Q (18.2 MΩ cm).

Los experimentos de cloración de agua gris se llevaron a cabo en vasos de precipitados de vidrio de 50 ml, en los cuales se introducían 19 ml de agua gris y cantidades de disolución de hipoclorito de sodio tales que, al ajustar con agua el volumen final a 20 ml, resultara un rango de concentraciones entre 0 y 40 mg Cl₂ l⁻¹. Las muestras así cloradas eran mantenidas en condiciones de oscuridad hasta el momento de la determinación de cloro residual, de acuerdo con el método fotométrico de la *o*-tolidina descrito en el *Capítulo 3*.

El análisis de los coliformes totales (UFC, unidades formadoras de colonias) se llevó a cabo por filtración a través de membrana de 0.45 μm e incubación a 37°C durante 24 h

[APHA, 1992].

2.- Resultados y discusión.

2.1. Morfología de las curvas.

Trabajando como se ha indicado en la sección anterior, y para cada experimento, se obtuvieron las curvas resultantes de representar el cloro residual encontrado en disolución después de 1 hora de tiempo contacto frente al cloro añadido. Considerando el método analítico utilizado, el cloro residual encontrado se corresponde con el cloro residual total, suma del libre y el combinado. Todas las curvas obtenidas presentaron una morfología similar; en la Figura 5.1 se muestran dos ejemplos típicos.

En todos los casos, al comparar el cloro introducido con el encontrado, se puede observar que un elevado porcentaje del cloro añadido se consume a través de reacciones redox y de sustitución que conducen a la formación de compuestos (mayoritariamente cloruro) no detectables mediante el método utilizado. Por otro lado, se dibuja con claridad el típico máximo y mínimo atribuible a las reacciones entre el amoníaco (y aminas orgánicas) y el cloro (curva del punto de ruptura o "*breakpoint*"). En agua gris, muchos de los compuestos que contienen grupos amino provienen de la degradación de los microorganismos por parte del hipoclorito [Shang, 2001].

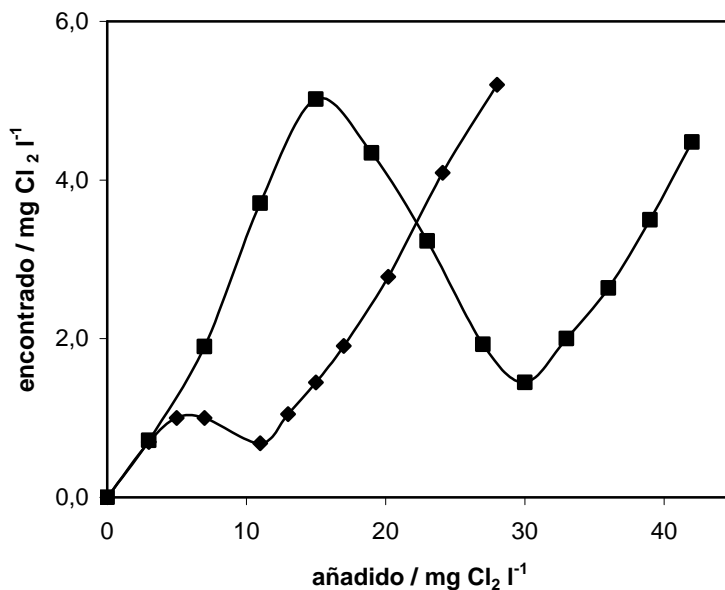


Figura 5.1. Morfologías típicas de las curvas de cloración obtenidas en agua gris. Tiempo de contacto: 1 hora.

De acuerdo con lo descrito en la *Introducción* (apartado 5.2) para aguas blancas, el máximo de la curva se corresponde con la formación (ascenso) y posterior destrucción (descenso) de las cloraminas formadas por reacción entre el hipoclorito y el amoníaco y las aminas orgánicas presentes en el agua gris. Estas cloraminas se agrupan bajo el nombre de cloro residual combinado. A partir del mínimo de la curva la especie predominante es el cloro residual libre, junto con algunas cloraminas persistentes que todavía no han sido destruidas (probablemente por motivos cinéticos). También se ha descrito la presencia de tricloramina en esta zona, cuya presencia sería mínima antes del denominado punto de ruptura [Shang, 1999].

En agua gris, y a pesar de que la mayor parte del hipoclorito introducido reacciona con la materia orgánica presente en la muestra, la morfología de las curvas evidencia la existencia de estas reacciones de formación y destrucción de cloraminas. Por otro lado, el hecho de que la pendiente de la curva a partir del punto de ruptura sea claramente inferior a 1 indica que el hipoclorito continúa reaccionando con materia orgánica presente en agua gris, y que por tanto continúa ejerciendo una cierta demanda de cloro.

En la siguiente tabla (Tabla 5.1) se resumen las características fisicoquímicas generales de las muestras objeto de estudio. Los valores obtenidos son comparables con los obtenidos para muestras utilizadas en los distintos estudios de esta Memoria (ver

Capítulo 2). También se dan los valores promedios para el máximo y el mínimo de las curvas obtenidas. Como puede verse, el valor del máximo de la curva de cloración es aproximadamente la mitad del valor del punto de ruptura. Shang y Blarchtley [Shang, 1999] obtuvieron resultados similares en la cloración de compuestos aminados puros.

Tabla 5.1. Características de las muestras de agua gris estudiadas (n = 30).

Parámetro	Promedio	S	Máximo	Mínimo
pH	7.62	0.35	8.19	6.85
SS (mg l ⁻¹)	32.2	26.7	111.5	5.0
Turbidez (UNT)	19.2	11.5	41.1	4.8
COT (mg C l ⁻¹)	61.2	44.6	161.5	19.0
DQO (mg O ₂ l ⁻¹)	151.0	78.7	451.4	50.0
N total (mg N l ⁻¹)	10.4	6.0	27.1	2.8
Detergentes aniónicos (mg l ⁻¹)	18.7	14.5	50.0	5.1
Coliformes totales (UFC/100 ml)	5.3·10 ⁶	9.3·10 ⁵	2.0·10 ⁷	2.6·10 ³
Cloro añadido en el mínimo de la curva (mg Cl ₂ l ⁻¹)	18.2	12.5	53.0	9.0
Cloro añadido en el máximo de la curva (mg Cl ₂ l ⁻¹)	8.9	5.0	21.0	5.0

S, desviación estándar.

2.2. Evolución de las curvas de cloración con la concentración de compuestos formadores de cloraminas.

Los siguientes experimentos se llevaron a cabo con el objeto de estudiar la evolución de las curvas de cloración con la concentración de amoníaco y otros compuestos formadores de cloraminas. Se incrementó su concentración mediante adición de amoníaco, mientras que para disminuirla se efectuaron diluciones progresivas. El resultado de estas experiencias se muestra en la Tabla 5.2.

Tabla 5.2. Efecto de la concentración de amoníaco y otros compuestos formadores de cloraminas sobre las curvas de cloración. Valores en mg Cl₂ l⁻¹.

Curva	Máximo		Mínimo	
	Añadido*	Encontrado**	Añadido*	Encontrado**
Agua gris A	5.0	0.3	10.0	0.2
Agua gris A + 0.8 mg NH ₃ l ⁻¹	7.7	0.8	15.0	0.3
Agua gris A + 1.6 mg NH ₃ l ⁻¹	10.3	1.3	20.0	0.4
Agua gris B	15.2	1.1	30.0	0.3
Agua gris B diluida 25% (v/v)	12.0	0.6	23.2	0.3
Agua gris B diluida 65% (v/v)	9.1	0.5	17.6	0.3

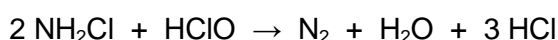
* Concentración de cloro introducida en disolución.

** Cloro residual encontrado en disolución, determinado mediante el método de la o-tolidina descrito en el Capítulo 2 de la presente Memoria.

Para una mejor comprensión de estos resultados, en las Figuras 5.2 y 5.3 se dibujan las curvas obtenidas. En el caso de la adición de amoníaco, al aumentar la concentración del mismo aumentan los valores tanto del cloro encontrado como del añadido. Aumentan tanto el cloro necesario para alcanzar el máximo como el mínimo de las curvas de cloración, así como también el cloro residual encontrado en el máximo. Este último incremento es consecuencia de una mayor formación de cloraminas debido a la mayor disponibilidad de amoníaco para formarlas. También puede observarse que para alcanzar el máximo de la curva son necesarios 2.7 mg de cloro añadido por cada mg de amoníaco, lo cual corresponde a una relación molar Cl₂ / NH₃ = 0.8. Para alcanzar el mínimo esta relación molar aumenta hasta 1.5, de acuerdo con la simetría de la curva que se dibuja en torno al máximo. Ello sugiere que para degradar 1 mol de amoníaco son necesarios 1.5 moles de cloro (o hipoclorito). En consecuencia, se puede afirmar que las reacciones que prevalecen entre el amoníaco y el hipoclorito en agua gris son:

- La formación de monocloramina: $\text{NH}_3 + \text{HClO} \rightarrow \text{NH}_2\text{Cl} + \text{H}_2\text{O}$; que consume 1 mol de HClO por cada mol de NH₃.

- Le sigue la oxidación de la monocloramina, que de acuerdo con la bibliografía tiene lugar según dos reacciones independientes, que requieren 0.5 moles de HClO por mol de NH₂Cl:



Por tanto, en las condiciones estudiadas la formación de la dicloramina (NHCl_2) parece que no tiene lugar, así como otras reacciones con una relación molar mayor; en caso contrario el desplazamiento del punto de ruptura por mol de amoníaco debería ser mayor que el 1.5 mol hallado. Esta observación concuerda con el hecho conocido de que la dicloramina se forma preferentemente en medio ácido ($\text{pH} = 3 - 5$), mientras que las muestras estudiadas se encuentran en el intervalo 6.9 – 8.2.

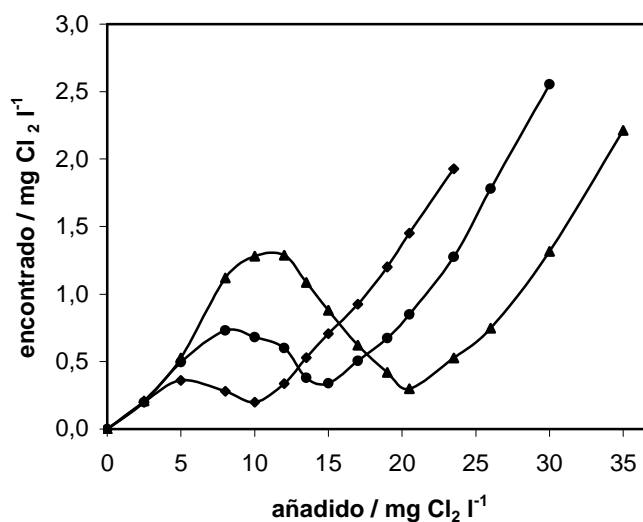


Figura 5.2. Evolución de las curvas de cloración con la concentración de amoníaco añadida. (a) 0 mg $\text{NH}_3 \text{l}^{-1}$; (b) 0.8 mg $\text{NH}_3 \text{l}^{-1}$; (c) 1.6 mg $\text{NH}_3 \text{l}^{-1}$.

Estos resultados concuerdan con los obtenidos por otros autores en estudios similares. Por ejemplo, Conyers y Scully [Conyers, 1997] obtuvieron resultados similares en la cloración de aminoácidos, lo cual nos hizo pensar que los compuestos orgánicos aminados debían de presentar reacciones parecidas.

En la Figura 5.3 se muestra el efecto de la dilución sobre la concentración de los precursores de las cloraminas y por tanto sobre las curvas de cloración. Una disminución de su concentración (fruto de la dilución) provoca una disminución del cloro añadido necesario para alcanzar tanto el máximo como el mínimo que es proporcional al factor de dilución. Este hecho confirma la existencia de una relación estequiométrica entre el cloro añadido y el amoníaco y las aminas orgánicas. También cabe comentar que el cloro residual encontrado en el punto de ruptura parece ser independiente de la concentración inicial de compuestos formadores de cloraminas (al menos en el intervalo estudiado: 0.2 – 0.4 mg Cl_2 encontrado l^{-1} , ver Tabla 5.2). Este hecho se explica asumiendo que en este punto la mayoría de las cloraminas han sido ya destruidas.

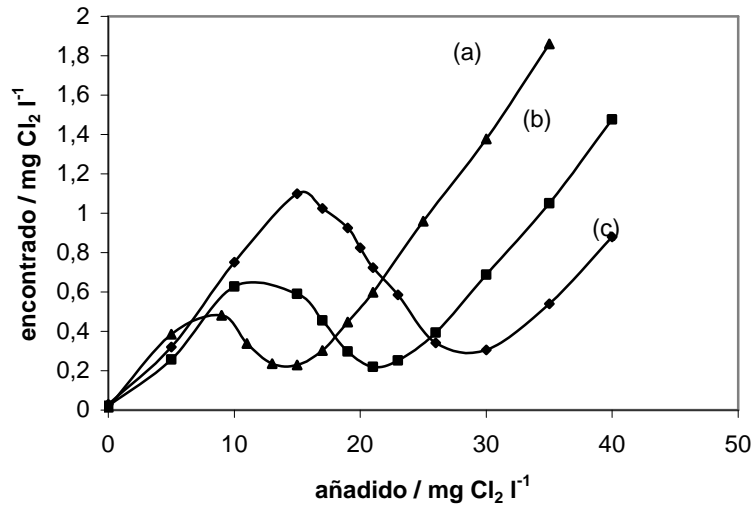


Figura 5.3. Efecto de la concentración de compuestos formadores de cloraminas sobre las curvas de cloración, expresado como dilución del agua gris. (a) no diluida; (b) diluida 25% (v/v); (c) diluida 65% (v/v).

La confirmación de que la forma de las curvas de cloración (el máximo y el mínimo) es debida a las reacciones entre el cloro y las aminas, y es independiente de otras reacciones en las que puede estar involucrado el hipoclorito, se llevó a cabo mediante el siguiente experimento. Se obtuvieron las curvas de cloración en muestras de aguas gris a las que se añadieron cantidades crecientes de dodecibencenosulfonato de sodio (DBS), un detergente comercial habitualmente usado y que no contiene en su molécula ningún átomo de nitrógeno. Como puede verse en la Figura 5.4, la adición de materia orgánica no nitrogenada no provoca ninguna variación en el tramo previo al punto de ruptura (el máximo y el mínimo se mantienen constantes), mientras que a partir de dicho punto la pendiente de la recta disminuye al aumentar la concentración de materia orgánica por la demanda de cloro que ejerce.

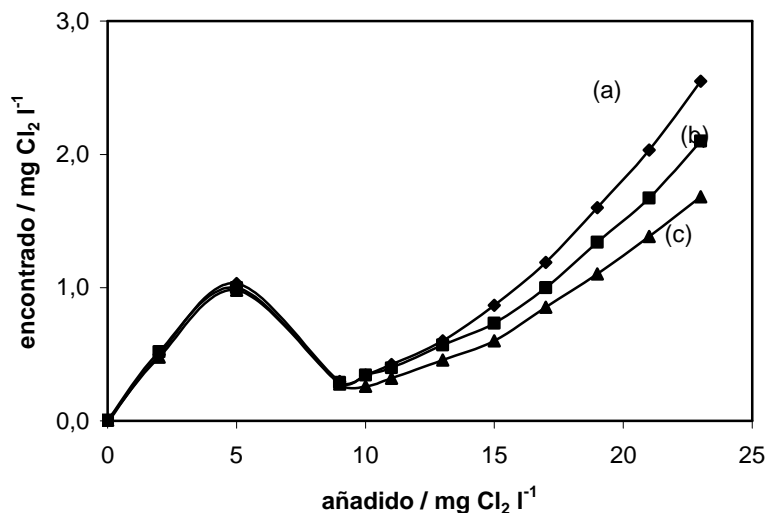


Figura 5.4. Efecto de la adición de materia orgánica no nitrogenada sobre las curvas de cloración, expresado como concentración de DBS. (a) 0 mg l⁻¹; (b) 10 mg l⁻¹; (c) 20 mg l⁻¹.

2.3. Evolución de las curvas de cloración con el tiempo de contacto.

Dado que las curvas de cloración se obtuvieron en condiciones de no equilibrio, se estudió la influencia de el tiempo de reacción sobre las mismas, con el objeto de obtener información acerca del comportamiento del cloro residual en agua gris clorada. La evolución de las curvas de cloración con el tiempo de contacto se dibuja en la Figura 5.6. Tanto la posición del máximo (16 mg Cl₂ l⁻¹) como del mínimo (30 mg Cl₂ l⁻¹) sobre el cloro añadido permanecen constantes. En cambio, el cloro residual encontrado disminuye a lo largo de toda la curva con el tiempo, siendo la disminución más lenta en el tramo anterior al punto de ruptura. Este hecho se ilustra (Figura 5.6.B) con el ejemplo de la cinética de disminución de concentración de cloro residual en dos puntos de la curva, el correspondiente al máximo (16 mg Cl₂ l⁻¹) y uno posterior al punto de ruptura (38 mg Cl₂ l⁻¹) que da la misma concentración de cloro residual encontrado a los 15 minutos de tiempo de contacto. Este hecho, que es consecuencia de una mayor estabilidad química de las cloraminas frente al cloro residual libre, podría tener importantes implicaciones en la minimización de las dosis de hipoclorito necesarias para la desinfección del agua gris (como se comenta más tarde en el apartado 2.5).

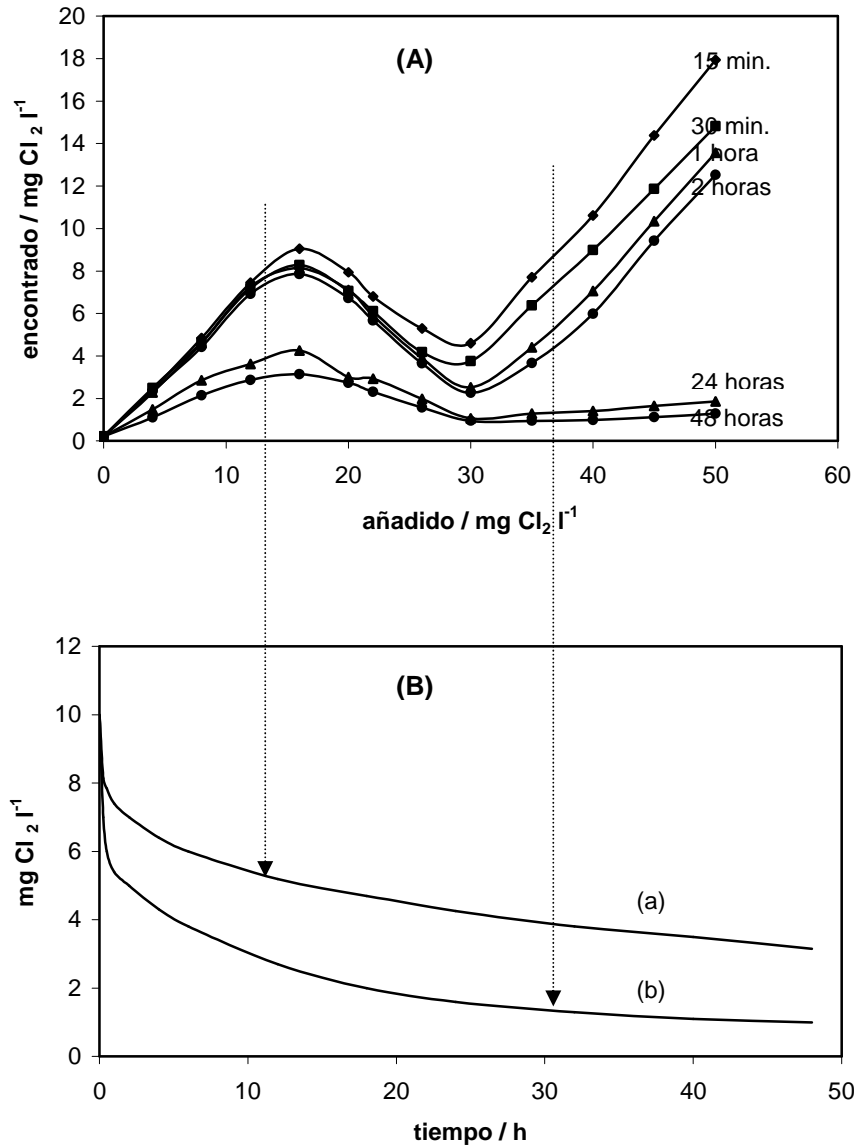


Figura 5.6. (A) Evolución de las curvas de cloración con el tiempo de contacto; (B) Disminución de la concentración de cloro residual con el tiempo a dos dosis de cloro añadido: (a) 16 mg Cl₂ l⁻¹ (correspondiente al máximo de la curva) y (b) 38 mg Cl₂ l⁻¹.

2.4. Desinfección del agua gris según la dosis de cloración.

A partir de los resultados obtenidos en el apartado anterior se plantearon las siguientes cuestiones: ¿cuál es la dosis más adecuada para la cloración de aguas grises? ¿Puede ser inferior al punto de ruptura? Para responder a estas y otras cuestiones se llevaron a cabo varias experiencias.

En primer lugar se investigó la presencia de coliformes totales a lo largo de la curva de cloración. Para ello, se obtuvo la curva de varias muestras de agua gris y se determinaron los coliformes totales en distintos puntos de la misma; a saber: 0.25·max, 0.5·max, 1·max, 1.5·max, 2.0·max y 3.0·max, siendo max la dosis de cloro a añadir necesaria para alcanzar el máximo de la curva después de 1 hora de tiempo de contacto. Todas las muestras estudiadas fueron negativas en coliformes totales en la dosis 0.5·max. Al nivel 0.25·max la mayoría de las muestras dieron positivo aunque mostraron valores muy bajos de coliformes, entre 5 y 250 UCF/100 ml.

En segundo lugar se evaluó la eficacia de la desinfección en función del tiempo de contacto. Para ello, varias muestras de agua gris se dividieron en dos fracciones. Con la primera se obtuvo la correspondiente curva de cloración y se determinó el máximo. Con la segunda se cloraron distintas alícuotas a la dosis del máximo de la curva y se determinaron los coliformes totales a distintos tiempos de contacto. Todas las muestras fueron negativas en coliformes totales a partir de los 20 – 30 minutos. Por otra parte, dichas muestras fueron conservadas a temperatura ambiente y en contacto con la atmósfera durante varios días; periódicamente se determinaron los coliformes totales. Los primeros indicios de recontaminación se detectaron a los 4 – 5 días, lo cual indicaría que, desde un punto de vista higiénico-sanitario, esta dosis podría ser adecuada en sistemas de reutilización con tiempos de residencia cortos, como los descritos en el *Capítulo 1*.

2.5. Criterio propuesto para la cloración de aguas grises.

Como se ha indicado en la *Introducción*, son pocos los criterios para una reutilización segura de aguas residuales existentes en la bibliografía [Crook, 1996; Gregory, 1996; Nolde, 1999]. Normalmente dependen del uso que se le va a dar al agua reciclada, y se suelen basar en la concentración de agente desinfectante (normalmente cloro) y en el número de microorganismos en el punto de utilización del agua. De hecho, en las plantas reales estudiadas en el *Capítulo 1*, las condiciones seguras se asumían a partir de una cloración relativamente elevada seguida de un control periódico de la concentración de cloro a la salida del sistema de reutilización.

Los resultados experimentales obtenidos en este capítulo podrían sugerir un criterio de cloración de aguas grises. Se ha demostrado que la cloración en torno al máximo de la curva y con un tiempo de contacto adecuado (30 min.) conduce a la formación de cloraminas que son capaces desinfectar el agua gris y mantenerla así durante varios días.

Además, para conseguir la misma concentración de cloro residual añadiendo cloro por encima del punto de ruptura sería necesaria una dosis mucho mayor, lo cual representa una dosificación innecesaria con consecuencias tanto sobre la economía como sobre el medioambiente.

Si bien en aguas potables se recomienda la cloración en torno al punto de ruptura, es para minimizar sabores y olores desagradables debidos al cloro residual combinado, y que evidentemente cabe evitar. No obstante, este no es el caso de la reutilización de aguas para usos no potables, para las cuales las condiciones de trabajo son aquellas que mantienen el agua desinfectada con una mínima dosificación inicial de cloro.

CONCLUSIONES

- 1.** Se ha efectuado el seguimiento de dos sistemas de reutilización de aguas grises para la descarga de inodoros en hoteles. De los resultados se deduce que esta estrategia es viable desde todos los puntos de vista, incluyendo el económico. Con estos sistemas se han conseguido ahorros medios de agua de 33 y 73 l persona⁻¹ día⁻¹. Por ello, el agua gris, más que un residuo, puede ser considerada como un recurso.
- 2.** Una etapa de filtración/sedimentación seguida de una desinfección con hipoclorito de sodio han sido suficientes para obtener un producto satisfactoriamente aceptado por parte de los usuarios.
- 3.** De la experiencia acumulada durante tres 3 años de estudio se desprende que los sistemas son robustos. El programa de mantenimiento necesario para el buen funcionamiento del sistema es simple. Incluye: retirada de materiales sedimentados, limpieza de filtros, reposición de desinfectante y control del tiempo de residencia (no debería ser superior a 48 horas).
- 4.** Las aguas grises han sido caracterizadas en base a la determinación de parámetros físico-químicos de carácter genérico. Al comparar con valores bibliográficos, se puede deducir que los niveles de contaminación de estas aguas se sitúan en la parte baja del intervalo de valores publicados. Ello es debido, en parte, a que los efluentes grises reutilizados en este trabajo (ducha, bañera y lavabo) son, habitualmente, los menos contaminados. No pudiéndose descartar además que, al estar los usuarios en su período de vacaciones, se dé un cambio en el hábito individual hacia un mayor consumo de agua.
- 5.** Se ha evidenciado cierta correlación entre sólidos en suspensión, turbidez, COT y DQO, lo que sugiere que, para este tipo de muestras, tanto los sólidos en suspensión como los compuestos responsables de la turbidez son de fundamentalmente de naturaleza orgánica. El N_{total} no se correlaciona con ningún otro parámetro, lo cual apunta a que ni los microorganismos ni los compuestos orgánicos nitrogenados constituyen contribuciones mayoritarias de N. El pH se correlaciona negativamente con las UFC, lo cual se puede atribuir al metabolismo ácido de estos microorganismos.

6. El análisis de los componentes principales de una muestra estadística de aguas grises, donde además de aguas procedentes de los cuartos de baño se incluyeron aguas grises de lavandería, revela que 2 CP explican el 84.4 % de la información. Las cargas más notables del CP1 son turbidez, sólidos en suspensión, DQO y COT, mientras que las contribuciones de mayor ponderación en el CP2 son N_{total} y UFC. Además, las puntuaciones del CP2 frente a CP1 permiten clasificar las muestras de acuerdo con que su origen sea el cuarto de baño o la lavandería.

7. Se ha abordado la determinación espectrofotométrica de cloro residual en aguas grises. Se ha constatado que los métodos recomendados para aguas potables y aguas residuales depuradas, en general, no deben ser aplicados directamente ya que, al ser la matriz más compleja, se pueden dar errores importantes. En consecuencia, previamente a la determinación de cloro residual en aguas grises son necesarios estudios de optimización y validación que aseguren la calidad de las determinaciones. En este sentido se han desarrollado determinaciones de cloro residual basadas en dos reacciones.

- Una está basada en una modificación del conocido método de la o-tolidina. Para muestras con elevados contenidos de materia orgánica ($COT > 60 \text{ mg C l}^{-1}$), este método muestra un sesgo negativo, que puede ser resuelto mediante una mayor dilución de la muestra. El mismo método ha sido automatizado mediante técnicas de inyección secuencial (SIA). Ambas versiones son útiles para la determinación de cloro residual en aguas grises cloradas, siendo el método manual más sensible y con un intervalo de linealidad menor que el método automático. El método automático permite la realización de 11 medidas por hora.

- La otra reacción estudiada con fines analíticos ha sido la oxidación del yoduro hasta yodo por parte del cloro, y en la posterior extracción líquido-líquido del yodo formado en acetato de etilo. El método es más sensible que los anteriores, lo cual permite una mayor dilución de la muestra, minimizando de esta manera los efectos de la matriz sobre la determinación.

Ambas alternativas se han propuesto para la determinación de cloro residual en aguas grises cloradas.

8. Se ha estudiado la estabilidad del cloro residual en aguas grises cloradas con hipolorito de sodio. Se ha hallado que la concentración de cloro residual decae con el tiempo

describiendo curvas que se ajustan satisfactoriamente al modelo cinético de doble primer orden. Ello significa que, desde un punto de vista cinético, las especies químicas que constituyen el cloro residual pueden ser clasificadas en dos conjuntos de reactividad distinta. Así, se pueden diferenciar

- la porción más reactiva que podría ser identificada con el cloro residual libre (de fracción molar x y constante cinética k_1), y

- la porción menos reactiva, identificable con el cloro residual combinado (sea k_2 su constante cinética)

Al decaer ambas porciones independientemente, según reacciones de primer orden, la concentración de cloro residual (C) en función del tiempo viene dada por :

$$C = C_o \cdot x \cdot \exp(-k_1 \cdot t) + C_o \cdot (1 - x) \cdot \exp(-k_2 \cdot t)$$

Donde C_o representa la suma de las concentraciones iniciales de todas las especies englobadas bajo la denominación de cloro residual.

9. La concentración inicial de cloro residual, C_o , calculada a partir de la ecuación anterior ha resultado ser, en todos los casos estudiados, claramente menor que la concentración de hipoclorito añadida, por lo que se concluye que en una primera y rápida etapa el hipoclorito añadido es consumido, previsiblemente por reacción con reductores presentes en las muestras que reducen el hipoclorito hasta cloruro. Ello significa una pérdida de desinfectante, cuyo valor se puede estimar a partir de la diferencia entre la concentración añadida y la inicial.

10. Al aplicar el modelo cinético de doble primer orden a las curvas concentración de cloro residual en función del tiempo, se obtiene que la porción más reactiva se consume en cuestión de horas. Por contra, la porción menos reactiva decae lentamente dibujando curvas que se extienden a lo largo de días. Por lo tanto, la concentración de cloro residual en disolución para tiempos prolongados, que son los que interesan cuando se trata de aguas cloradas para su reutilización, viene determinada por la fracción molar de la porción menos reactiva (en este caso, $1-x$) y su correspondiente constante cinética k_2 , mientras que los valores de la fracción molar de la especie más reactiva, x , y su correspondiente constante de velocidad, k_1 , son irrelevantes para tiempos largos.

11. Se ha investigado el efecto de determinadas variables sobre las curvas de disminución de la concentración de cloro residual. Del estudio realizado se desprenden las siguientes relaciones:

- Para valores pH en el intervalo 6.5 - 9, las curvas obtenidas se pueden considerar independientes del pH.

- La presencia de detergentes comerciales, así como la contaminación microbiológica, provocan una disminución más rápida del cloro residual con el tiempo.

- La adición de amoníaco ejerce efectos relevantes sobre la disminución del cloro residual. Se ha observado que en función de la relación molar amoníaco:cloro, las curvas pueden ser reunidas en dos grupos. Para relaciones molares menores que 0.5, el amoníaco se comporta como un consumidor moderado de cloro residual, observándose una disminución sensiblemente más rápida al aumentar la concentración de amoníaco. Por contra, para relaciones molares superiores a 1, el cloro residual aparece claramente estabilizado, tal y como muestra su curva de disminución más lenta. Estas observaciones son perfectamente coherentes con la química de las cloraminas. En condiciones equimolares de amoníaco y cloro (o exceso de amoníaco) se forma predominantemente monocloramina, menos reactiva que el hipoclorito. Por contra, en presencia de exceso de hipoclorito (relaciones molares amoníaco:cloro inferiores a 0.5), la monocloramina formada continua reaccionando con el hipoclorito formándose, en primera instancia, dicloraminas que posteriormente pueden evolucionar hasta nitrógeno molecular. Adicionalmente, se ha constatado que la estabilidad de la monocloramina es mayor en disoluciones más diluidas.

- La separación de materia coloidal mediante el tratamiento con cationes coagulantes, así como una preoxidación con permanganato de potasio, en términos prácticos, conducen al mismo resultado: ralentizan la disminución de la concentración de cloro residual. No obstante, del ajuste de las curvas a la cinética de doble primer orden se desprende que los coagulantes ralentizan la disminución a través de una disminución en los valores de las constantes cinéticas, mientras que el efecto de la preoxidación está basado en una evidente disminución del hipoclorito consumido en las rápidas reacciones que se dan inmediatamente después de la cloración.

- Una etapa de filtración con mallas de tamaño de poro en el intervalo 200 - 25 μm , no ejerce efecto alguno sobre las curvas de disminución de cloro residual.

- Al igual que en la conclusión anterior, tiempos de almacenamiento del agua gris en condiciones aerobias inferiores a las 72 horas no tienen efectos sobre la disminución de cloro residual. No obstante, si el agua gris se ha mantenido en condiciones anaerobias, a partir de las primeras 48 horas de almacenamiento la disminución es más rápida al aumentar el tiempo de almacenamiento previo a la cloración.

12. Se ha observado que al clorar aguas grises con distintas cantidades de hipoclorito, la representación del cloro residual hallado frente al cloro añadido perfila la forma típica de una montaña, correspondiente a la formación-destrucción de cloraminas, seguida de una pendiente que se corresponde con la presencia de cloro residual libre. Se ha constatado que esta forma típica es consecuencia de la presencia de amoníaco (u otros compuestos aminados orgánicos). La relación molar cloro:amoníaco necesaria para alcanzar el el mínimo de la curva resultó ser 1.5, lo cual sugiere que para este tipo de matrices, son necesarios 1.5 moles de cloro para degradar 1 mol de amoníaco. Esta relación molar permite suponer que la degradación del amoníaco transcurre a través de la formación de monocloramina y posterior oxidación hasta monóxido de dinitrógeno, sin que se formen cantidades importantes de dicloramina.

13. El estudio de la evolución con el tiempo de este tipo de curvas ha evidenciado que la disminución del cloro residual hallado con el tiempo es claramente más rápida en la zona de la pendiente que en la zona de la montaña, lo cual se traduce en el hecho de que con una menor dosis de cloro añadido, resulta ser mayor la concentración de cloro residual hallada en disolución.

14. Las especies cloradas que constituyen el cloro residual en la zona de la montaña (mayoritariamente monocloramina), han demostrado tener capacidad desinfectante suficiente para bajar hasta cero el número de coliformes detectables en cuestión de minutos, y que posteriormente no aparecen indicios de recontaminación hasta los 4 o 5 días.

15. De las conclusiones anteriores podrían derivar criterios razonables para la cloración de aguas grises, donde la idea básica consiste en no clorar con dosis que sobrepasen el máximo de la montaña. Para los efluentes en los que la formación de la montaña tiene lugar

con bajas cantidades de cloro añadido, la dosis correspondiente al máximo puede ser considerada insuficiente. En estos casos la adición de amoníaco debería ser considerada.

BIBLIOGRAFÍA

- [Adin, 1998] A. Adin and T. Asano *The role of physical-chemical treatment in wastewater reclamation and reuse*. Water Science and Technology 37 (1998) 79-90.
- [Aguirre, 2002] G. Aguirre, L. Monforte y S. Tós *Efecto de la utilización de $KMnO_4$ sobre la formación de trihalometanos en la potabilización de aguas*. Química e Industria 49 (2002) 113-117.
- [Al-Jayyousi, 2003] O.R. Al-Jayyousi *Greywater reuse: towards sustainable water management*. Desalination 156 (2003) 181-192.
- [Almeida, 1999] M.C. Almeida, D. Butler and E. Friedler *At-source domestic wastewater quality*. Urban Water 1 (1999) 49-55.
- [Anderson, 1996] J.M. Anderson *Current water recycling initiatives in Australia: scenarios for the 21st century*. Water Science and Technology 33 (1996) 37-43.
- [AOAC, 1990] Association of Official Analytical Chemists *Official Methods of Analysis*. Vol.1, 15th ed., Arlington (USA), 1990.
- [Aoki, 1983] T. Aoki and M. Munemori *Continuous flow determination of free chlorine in water*. Analytical Chemistry 55 (1983) 209-212.
- [APHA, 1992] APHA, AWWA, WEF *Métodos normalizados para el análisis de aguas potables y residuales*. Díaz de Santos, Madrid, 1992.
- [Asano, 1996] T. Asano and A. Levine *Wastewater reclamation, recycling and reuse: past, present and future*. Water Science and Technology 33 (1996) 1-14.

- [Asmus, 1953] E. Asmus and H. Garschagen *Use of barbituric acid for the photometric determination of chlorine in water*. Zeitschrift fuer Analytische Chemie 138 (1953) 404-414
- [Balkema, 2002] A.J. Balkema, H.A. Preisig, R. Otterpohl and F.J.D. Lambert *Indicators of the sustainability assessment of wastewater treatment systems*. Urban Water 4 (2002) 153-161.
- [Berg, 1978] G. Berg *Indicators of viruses in water and food*. Ann-Arbor Science, Michigan, 1978.
- [Best, 1985] D.G. Best and K.E. de Casseres *Stabilisation of DPD reagent for the determination of free available residual chlorine in water*. Analyst 110 (1985) 221-222.
- [Bingley, 1996] E.B. Bingley *Greywater reuse proposal in relation to the Palmyra Project*. Desalination 106 (1996) 371-375.
- [Biswas, 1993] P. Biswas, C. Lu and R.M. Clarck *A model for chlorine concentration decay in pipes*. Water Research 27 (1993) 1715-1724.
- [Blatchley, 1997] E.R. Blatchley III, B.A. Hunt, R. Duggirala, J.E. Thompson, J. Zhao, T. Halaby, R.L. Cowger, C.M. Straub and J.E. Alleman *Effects of disinfectants on wastewater effluent toxicity*. Water Research 31 (1997) 1581-1588.
- [Boccelli, 2003] D.L. Boccelli, M.E. Tryby, J.G. Uber and R.S. Summers *A reactive species model for chlorine decay and THM formation under rechlorination conditions*. Water Research 37 (2003) 2654-2666.
- [Boltz, 1978] D.F. Boltz, W.J. Holland and J.A. Howell, en: D.F. Boltz, J.A. Howell (Eds.) *Colorimetric Determination of Nonmetals*. Interscience, New York, 1978.
- [Bosch, 1994] F. Bosch Serrat *Colorimetric method for determination of chlorine with 3,3',5,5'-tetramethylbenzidine*. Talanta, 41 (1994) 2091-2094.

- [Cañete, 1988] F. Cañete, A. Ríos, M.D. Luque de Castro and M. Valcárcel *Determination of pH, conductivity, residual chlorine, and ammonium and nitrite ions in water with an unsegmented flow configuration.* Analyst 113 (1988) 739-742.
- [Carlsson, 1999] K. Carlsson, L. Moberg and B. Karlberg *The miniaturisation of the standard method based on the N,N'-diethyl-p-phenylenediamine (DPD) reagent for the determination of free or combined chlorine.* Water Research 33 (1999) 375-380.
- [Casanova, 2001] L.M. Casanova, C. Gerba, M. Karpiscak *Chemical and microbial characterization of household graywater.* Journal of Environmental Science Health A36 (2001) 395-401.
- [Catalá Icardo, 2001] M. Catalá Icardo, J.V. García Mateo and J. Martínez Calatayud *o-Dianisidine: a new reagent for selective spectrophotometric, flow injection determination of chlorine.* Analyst 126 (2001) 2087-2092.
- [Catalán, 1990] J. Catalán Lafuente *Química del agua.* Bellisco, Barcelona, 1990.
- [Cerdà, 2001] V. Cerdà, A. Cerdà, A. Cladera et al. *Monitoring of environmental parameters by sequential injection analysis.* Trends in Analytical Chemistry 20 (2001) 407-418.
- [Cheregi, 2000] M.C. Cheregi and A.F. Danet *Method for determination of free chlorine in water using the principle of flow injection analysis.* Revista de Chimie 51 (2000) 566-571.
- [Chandy, 2001] J.P. Chandy and M.L. Angles *Determination of nutrients limiting biofilm formation and the subsequent impact on disinfectant decay.* Water Research 35 (2001) 2677-2682.
- [Chang, 1996] A.C. Chang, A.L. Page, T. Asano and I. Hespanhol *Developing human health-related chemical guidelines for reclaimed wastewater irrigation.* Water Science and Technology 33 (1996) 463-472.

- [Christova, 1996] D. Christova-Boal, R.E. Eden and S. McFarlane *An investigation into greywater reuse for urban residential properties*. *Desalination* 106 (1996) 391-397.
- [Conyers, 1997] B. Conyers and F.E. Scully *Chloramines V: products and implications of the chlorination of Lysine in municipal wastewaters*. *Environmental Science and Technology* 31 (1997) 1680-1685.
- [Crook, 1996] J. Crook and R.Y. Surampalli *Water reclamation and reuse criteria in the US*. *Water Science and Technology* 33 (1996) 451-462.
- [Degremont, 1979] *Manual técnico del agua*. Degremont, Bilbao, 1979.
- [de Laat, 1982] J. de Laat, N. Merlet and M. Dore *Chlorination of organic compounds: chlorine demand and reactivity in relationship to the THM formation. Incidence of ammoniacal nitrogen*. *Water Research* 16 (1982) 1437-1450.
- [Del Campo, 2005] F.J. Del Campo, O. Ordeig and F.J. Muñoz *Improved free chlorine amperometric sensor chip for drinking water applications*. *Analytica Chimica Acta* 554 (2005) 98-104.
- [Devine, 1998] B. Devine, B. Bowden, J.E. Schlafrig and R.J. Fimmel *Greywater recycling in western Australia*. *Water* 25 (1998) 18-22.
- [Diaper, 2001] C. Diaper, A. Dixon, D. Butler, A. Fewkes, S.A. Parsons, M. Strathern, T. Stephenson and J. Strutt *Small scale water recycling systems – risk assessment and modelling*. *Water Science and Technology* 43 (2001) 83-90.
- [Dixon, 1999a] A.M. Dixon, D. Butler and A. Fewkes *Guidelines for greywater re-use: Health issues*. *Journal of the Chartered Institution of Water and Environmental Management* 13 (1999) 322-326.
- [Dixon, 1999b] A. Dixon, D. Butler, A. Fewkes and M. Robinson *Measurement and modelling of quality changes in stored untreated grey water*. *Urban Water* 1 (1999) 293-306.

- [Dixon, 1999c] A. Dixon, D. Butler and A. Fewkes. *Water saving potential of domestic water reuse systems using greywater and rainwater in combination*. Water Science and Technology 39 (1999) 25-32.
- [Donnermair, 2003] M.M. Donnermair and E.R. Blatchley. *Disinfection efficacy of organic chloramines*. Water Research 37 (2003) 1557-1570.
- [Dossier, 1997] F. Dossier-Berne, B. Panais, N. Merlet, A. Hadas-Hécart, B. Cauchi and B. Legube *Automation of long term chlorine demand measurement of treated waters*. Water Research 31 (1997) 375-384.
- [El-Rehaili, 1995] A.M. El-Rehaili *Response of BOD, COD and TOC of secondary effluents to chlorination*. Water Research 29 (1995) 1571-1577.
- [Eriksson, 2002] E. Eriksson, K. Auffarth, M. Henze and A. Ledin *Characteristics of grey wastewater*. Urban Water 4 (2002) 85-104.
- [Fayyad, 2001] M.K. Fayyad and A.M. Al-Sheikh *Determination of N-chloramines in As-Samra chlorinated wastewater and their effect on disinfection*. Water Research 35 (2001) 1304-1310.
- [Fittschen, 1997] I. Fittschen and J. Niemczynowicz *Experiences with dry sanitation and greywater treatment in the ecovillage Toarp, Sweden*. Water Science and Technology 35 (1997) 161-170.
- [Friedler, 2004] E. Friedler *Quality of individual domestic greywater streams and its implication for on-site treatment and reuse possibilities*. Environmental Technology 25 (2004) 997-1008.
- [Friedler, 2005] E. Friedler, R. Kovalio and N.I. Galil *On-site greywater treatment and reuse in multi-storey buildings*. Water Science and Technology 51 (2005) 187-194.
- [Gallard, 2002] H. Gallard and U. von Gunten *Chlorination of natural organic matter: kinetics of chlorination and of THM formation*. Water Research 36 (2002) 65-74.

- [Gang, 2002] D. Gang, T.E. Clevenger and S.K. Banerji *Relationship of chlorine decay and THMs formation to NOM size*. Journal of Hazardous Materials. 3909 (2002) 1-12.
- [Garland, 2000] J.L. Garland, L.H. Levine, N.C. Yorio, J.L. Adams and K.L. Cook *Graywater processing in recirculating hydroponic systems: phytotoxicity, surfactant degradation and bacterial dynamics*. Water Research 34 (2000) 3075-3086.
- [Glaze, 1993] W.H. Glaze, J.B. Andelman, R.J. Bull, R.B. Conolly, C.D. Hertz, R.D. Hood and R.A. Pegram *Determining health risks associated with disinfectants and disinfection by-products: research needs*. Journal of American Water Works Association 85 (1993) 53-56.
- [GIB, 2000] Govern de les Illes Balears. Conselleria de Medi Ambient *Guia de les bones pràctiques ambientals per a instal·lacions turístiques: la gestió de l'aigua*. Palma de Mallorca, 2000.
- [Gilcreas, 1935] F.W. Gilcreas and F.J. Hallinan *Iodide technique for colorimetric determination of chlorine in water*. Journal of American Water Works Association 31 (1939) 1723-1733.
- [Gord, 1988] J.R. Gord, G. Gordon and G.E. Pacey *Selective chlorine determination by gas-diffusion flow injection analysis with chemiluminiscent detection*. Analytical Chemistry 60 (1988) 2-4.
- [Gordon, 1991] G. Gordon, D.L. Sweetin, K. Smith and G.E. Pacey *Improvements in the DPD method for the determination of free and combined chlorine through the use of FIA*. Talanta 38 (1991) 145-149.
- [Gotoh, 1989] K. Gotoh *Residual decreasing rate coefficients for various pipe materials*. Water Science and Technology: Water Supply 7 (1989) 164-172.
- [Gray, 2003] S. Gray and N. Booker *Wastewater services for small communities*. Water Science and Technology 47 (2003) 65-71.

- [Gregory, 1995] J.D. Gregory, R. Lugg and B. Sanders *Revision of the national reclaimed water guidelines*. Desalination 106 (1995) 263-268.
- [Günther, 2000] F. Günther *Wastewater treatment by greywater separation: Outline for a biologically based greywater purification plant in Sweden*. Ecological Engineering 15 (2000) 139-146.
- [Hallam, 2001] N.B. Hallam, J.R. West, C.F. Forster and J. Simms *The potential for biofilm growth in water distribution systems*. Water Research 35 (2001) 4063-4071.
- [Hallam, 2002] N.B. Hallam, J.R. West, C.F. Forster, J.C. Powell and I. Spencer *The decay of chlorine associated with the pipe wall in water distribution systems*. Water Research 36 (2002) 3479-3488.
- [Harp, 2000] D.L. Harp. *Specific determination of inorganic chloramines in chlorinated wastewater*. Water Environmental Research 72 (2000) 706-716.
- [Hass, 1984] C.N. Hass and S.B. Karra *Kinetics of wastewater chlorine demand exertion*. Journal of Water Pollution Control Federation 56 (1984) 170-173.
- [Hass, 1984] C.N. Hass and S.B. Karra *Kinetics of microbial inactivation by chlorine-II. Kinetics in the presence of chlorine demand*. Water Research 18 (1984) 1451-1454.
- [Hemming, 1986] J. Hemming, B. Holmbom, M. Reunanen and L. Kronberg *Determination of the strong mutagen 3-chloro-4-(dichloromethyl)-5-hydroxy-2(5H)-furanone in chlorinated drinking and humic waters*. Chemosphere, 15 (1986) 549-556.
- [Hernández, 2001] A. Hernández Muñoz *Depuración y desinfección de aguas residuales*. Colegio de Ingenieros de Caminos, Canales y Puertos, Madrid, 2001.

- [Hernlem, 2000] B.J. Hernlem and L.J. Tsai *Titration of chlorine: amperometric versus potentiometric*. Journal of American Water Works Association 92 (2000) 101-107.
- [Hespanhol, 1994] I. Hespanhol and A.M.E. Prost *WHO guidelines and national standards for reuse and water quality*. Water Research 28 (1994) 119-124.
- [Hidalgo, 2002] E. Hidalgo, R. Bartolome and C. Domínguez *Cytotoxicity mechanisms of sodium hypochlorite in cultured human dermal fibroblasts and its bactericidal effectiveness*. Chemico-Biological Interactions 139 (2002) 265-282.
- [Higgins, 2002] J. Higgins, J. Warnken, P.P. Sherman and P.R. Teasdale *Survey of users and providers of recycled water: quality concerns and directions for applied research*. Water Research 36 (2002) 5045-5056.
- [Hills, 2001] S. Hills, A. Smith, P. Hardy and R. Birks *Water recycling at the Millenium Dome*. Water Science and Technology 43 (2001) 287-294.
- [Hua, 1999] F. Hua, J.R. West, R.A. Barker and C.F. Forster *Modelling of chlorine decay in municipal water supplies*. Water Research 33 (1999) 2735-2746.
- [Iketake, 1999] H. Iketake and A. Yamada *Determination of residual chlorine by flow injection/electrochemical detector*. Bunseki Kagaku 48 (1999) 1123-1127.
- [Inazumi] Y. Inazumi, Y. Harada, T. Skoji and D. Yamamoto Patent No JP 09243629.
- [Irons, 1994] G.P. Irons and G.M. Greenway *Detection of chlorine species in water by chemiluminescence with electrochemical analyte modification*. Analytical Processes 31 (1994) 91-93.
- [Irons, 1995] G.P. Irons, G.M. Greenway *Investigation into the detection of chlorine species by Rhodamine 6G chemiluminescence with electrochemical modification*. Analyst 120 (1995) 477-483.

- [Iwai] T. Iwai, Patent No JP 2001318057.
- [Jackson, 1991] J.E. Jackson *A User's Guide to Principal Components*. John Wiley & Sons, New York (USA), 1991.
- [Jackson, 2000] R. Jackson and E. Ord *Greywater re-use: benefit or liability? The UK perspective*. *Water* 21 (2000) 38-39.
- [Jefferson, 1999] B. Jefferson, A. Laine, S. Parsons, T. Stephenson and S. Judd *Technologies for domestic greywater recycling*. *Urban Water* 1 (1999) 285-292.
- [Jefferson, 2000] B. Jefferson, A. Laine, S. Judd and T. Stephenson. *Membrane bioreactors and their role in wastewater reuse*. *Water Science and Technology* 41 (2000) 197-204.
- [Jefferson, 2001a] B. Jefferson, A. Laine, T. Stephenson and S. Judd *Advanced biological units processes for domestic water recycling*. *Water Science and Technology* 43 (2001) 211-218.
- [Jefferson, 2001b] B. Jefferson, J.E. Burgess, A. Pichon, J. Harkness and S.J. Judd *Nutrient addition to enhance biological treatment of greywater*. *Water Research* 35 (2001) 2702-2710.
- [Jeppesen, 1996] B. Jeppesen *Domestic greywater reuse: Australia's challenge for the future*. *Desalination* 106 (1996) 311-315.
- [Johnson, 1969] J.D. Johnson and R. Overby *Stabilized neutral orthotolidine, SNORT, colorimetric method for chlorine*. *Analytical Chemistry* 41 (1969) 1744-1750.
- [Kajino, 1999] M Kajino, K. Morizane, T. Umetani and K. Terashima *Odors arising from ammonia and amino acids with chlorine during water treatment*. *Water Science and Technology* 40 (1999) 107-114.

- [Kang, 2005] C.Y. Kang, D.L. Xi, S.M. Zhou and Z.L. Jiang *A novel and selective spectral method for the determination of trace chlorine in water basing on the resonance scattering effect of rhodamine B-I₃ association nanoparticles*. *Talanta* (2005) *en prensa*.
- [Kar, 1995] S. Kar and M.A. Arnold *Fiber-optic chlorine probe based on fluorescence decay of N-(6-methoxyquinoly)-acetoethyl ester*. *Talanta* 42 (1995) 663-670.
- [Kiene, 1998] L. Kiene, W. Lu and Y. Levi *Relative importance of the phenomena responsible for chlorine decay in drinking water distribution systems*. *Water Science and Technology* 38 (1998) 219-227.
- [Kiya, 1991] F. Kiya and H. Aya *Trends and problems of wastewater reuse systems in buildings*. *Water Science and Technology* 23 (1991) 2189-2197.
- [Kroll] D.J. Kroll Patent No US 6180412.
- [Kul'berg, 1956] L.M. Kul'berg and L.D. Borzova *New method for specific determination of chlorine*. *Zhurnal Analiticheskoi Khimii* 11 (1956) 495-502.
- [Lazarova, 1999] V. Lazarova, P. Savoye, M.L. Janex, E.R. Blatchley III and M. Pommeuy *Advanced wastewater disinfection technologies: state of the art and perspectives*. *Water Science and Technology* 40 (1999) 203-213.
- [Lazarova, 2003] V. Lazarova, S. Hills and R. Birks *Using recycled water for non-potable, urban uses: a review with particular reference to toilet flushing*. *Water Science and Technology* 3 (2003) 69-77.
- [Leggett, 1982] D.J. Leggett, N.H. Chen and D.S. Mahadevappa *Rapid determination of residual chlorine by flow injection analysis*. *Analyst* 107 (1982) 433-441.
- [Leggett, 1983] D.J. Leggett, N.H. Chen and D.S. Mahadevappa *A flow injection method for analysis of residual chlorine by the DPD procedure*. *Fresenius Z. Analytical Chemistry* 315 (1983) 47-50.

- [Lu, 1999] W. Lu, L. Kiéné and Y. Lévi *Chlorine demand of biofilms in water distribution systems*. Water Research 33 (1999) 827-835.
- [Lu, 2003] W. Lu and A.Y.T. Leung *A preliminary study on potential of developing shower/laundry wastewater reclamation and reuse system*. Chemosphere 52 (2003) 1451-1459.
- [Ma, 1993] J. Ma and G. Li *Laboratory and full-scale plant studies of permanganate oxidation as an aid in coagulation*. Water Science and Technology 27 (1993) 47-54.
- [Maier, 2000] S.H. Maier, R.S. Powell and C.A. Woodward *Calibration and comparison of chlorine decay models for a test water distribution system*. Water Research 34 (2000) 2301-2309.
- [Marecos, 1996] M.H.F. Marecos do Monte, A.N. Angelakis and T. Asano *Necessity and basis for establishment of European guidelines for reclaimed wastewater in the Mediterranean region*. Water Science and Technology 33 (1996) 303-316.
- [Marín, 2003] R. Marín *Fisicoquímica y microbiología de los medios acuáticos. Tratamiento y control de calidad de aguas*. Díaz de Santos, Madrid, 2003.
- [Marks, 1948] R. Marks and R.R. Joiner *Determination of residual chlorine in sewage*. Analytical Chemistry 20 (1948) 1197-1199.
- [Marqués, 2001] A.M. Marqués and L. Bueno *Using chemical and physical parameters to define the quality of Pardo river water (Botucatu-SP-Brazil)*. Water Research 35 (2001) 1609-1616.
- [Mars, 1999] R. Mars, K. Mathew and G. Ho *The role of the submergent macrophyte Triglochin huegelii in domestic greywater treatment*. Ecological Engineering 12 (1999) 57-66.

- [Massart, 1997] D.L. Massart, B.G.M. Vandeginste, L.M.C. Buydens, S. de Jong, P.J. Lewi and J. Smeyers-Verbeke *Handbook of Chemometrics and Qualimetrics*. Elsevier, Amsterdam, 1997.
- [Matuszewski, 1988] W. Matuszewski and M. Trojanowicz *Selective flow-injection determination of residual chlorine at low levels by amperometric detection with two polarized platinum electrodes*. *Analytica Chimica Acta* 207 (1988) 59-65.
- [Mesquita, 2005] R.B.R. Mesquita and A.O.S.S. Rangel *Gas diffusion sequential injection system for the spectrophotometric determination of free chlorine with o-dianisidine*. *Talanta* 68 (2005) 268-273.
- [Metcalf-Eddy, 1995] Metcalf-Eddy *Tratamiento y depuración de aguas residuales*. Ed. Díaz de Santos, Madrid, 1995.
- [Miller, 2002] N.J. Miller and J.C. Miller *Estadística y Quimiometría para Química Analítica*. Prentice Hall, Madrid, 2002.
- [Milton, 1949] R.F. Milton *Test for free chlorine or bromine*. *Nature* 164 (1949) 448.
- [Moberg, 2000] L. Moberg and B. Karlberg *An improved DPD method for the determination of free chlorine based on multiple wavelength detection*. *Analytica Chimica Acta* 407 (2000) 127-133.
- [Momba, 2002] M.N.B. Momba and M.A. Binda *Combining chlorination and chloramination processes for the inhibition of biofilm formation in drinking surface water system models*. *Journal of Applied Microbiology* 92 (2002) 641-648.
- [Monarca, 2000] S. Monarca, D. Feretti, C. Collivignarelli, L. Guzzella, I. Zerbini, G. Bertanza and R. Pedrazzani *The influence of diferents disinfectants on mutagenicity and toxicity of urban wastewater*. *Water Research* 34 (2000) 4261-4269.

- [Morris, 1951] H.A. Morris and P.K. Grant *Modification of Milton's method for estimation of total available chlorine in water*. Analyst 76 (1951) 492-494.
- [Motomizu, 1992] S. Motomizu and T. Yoden *Porous membrane permeation of halogens and its application to the determination of halide ions and residual chlorine by flow-injection analysis*. Analytica Chimica Acta 261 (1992) 461-469.
- [Neal, 1996] J. Neal *Wastewater reuse studies and trials in Canberra*. Desalination 106 (1996) 399-305.
- [Nicolson, 1965] N.J. Nicolson *An evaluation of the methods for determining residual chlorine in water*. The Analyst 90 (1965) 187-198.
- [Nolde, 1999] E. Nolde *Greywater reuse systems for toilet flushing in multi-store buildings – over ten years experience in Berlin*. Urban Water 1 (1999) 275-284.
- [Nolde, 2005] E. Nolde *Greywater recycling systems in Germany – results, experiences and guidelines*. Water Science and Technology 51 (2005) 203-210.
- [Okun, 1997] D. Okun *Distributing reclaimed water through dual systems*. J. Am. Water Works Assoc. 89 (1997) 52-64.
- [OMS, 1989] Organización Mundial de la Salud *Health guidelines for the use of wastewater in agriculture and aquaculture*. Technical Report Series 778 (1989), ISSN 0512-3054.
- [Otterpohl, 2002] R. Otterpohl *Options for alternative types of sewerage and treatment systems directed to improvement of the overall performance*. Water Science and Technology 45 (2002) 149-158.
- [Ottoson, 2003] J. Ottoson and T.A. Stenström *Faecal contamination of greywater and associated microbial risks*. Water Research 37 (2003) 645-655.

- [Ozdemir, 1998] O.N. Ozdemir and A.M. Ger *Realistic numerical simulation of chlorine decay in pipes*. Water Research 32 (1998) 3307-3312.
- [Pantsar-Kallio, 1999] M. Pantsar-Kallio, S.P. Mujunen, G. Hatzimihalis, P. Koutoufides, P.J. Wilkie and M.A. Connor *Multivariate data analysis of key pollutants in sewage samples: a case study*. Analytica Chimica Acta 393 (1999) 181-191.
- [Palin, 1944] A.T. Palin *The determination of free chlorine and of chloramine in water using p-aminodiethylaniline*. Analyst 70 (1945) 203-207.
- [Pérez, 1999] J.A. Pérez y M. Espigares (eds.) *Estudio sanitario del agua*. Universidad de Granada, Granada, 1999.
- [Piedrola, 1990] G. Piedrola Gil *et al. Servicios de abastecimientos de aguas*. En: *Medicina preventiva y salud pública*. Salvat, Barcelona, 1990.
- [Pinkernell, 2000] U. Pinkernell, B. Nowack, H. Gallard and U.V. Gunten *Methods for the photometric determination of reactive bromine and chlorine species with ABTS*. Water Research 34 (2000) 4343-4350.
- [Powell, 2000] J.C. Powell, N.B. Hallam, J.R. West, C.F. Forster and J. Simms *Factors which control bulk chlorine decay rates*. Water Research 34 (2000) 117-126.
- [Qin, 1997] W. Qin, Z.J. Zhang and S.N. Liu *Flow injection chemiluminescence sensor for the determination of free chlorine in tap water*. Analytical Letters 30 (1997) 11-19.
- [Ralfs, 1997] M. Ralfs and J. Heinze *Disposable optochemical sensor for the determination of chlorine concentrations in the ppb-range*. Sensors and Actuators B 44 (1997) 257-261.
- [Ramon, 2004] G. Ramon, M. Green, R. Semiat and C. Dosoretz *Low strength graywater characterization and treatment by direct membrane filtration*. Desalination 170 (2004) 241-250.

- [Rodier, 1981] J. Rodier *Análisis de las aguas*. Omega, Madrid, 1981.
- [Rodríguez, 1997] M.J. Rodríguez, J.R. West, J. Powell and J.B. Sérodes *Application of two approaches to model chlorine residuals in Severn Trent Water Ltd (STW) distribution systems*. *Water Science and Technology* 36 (1997) 317-324.
- [Rose, 1991] J.B. Rose, G. Sun, C.P. Gerba and N.A. Sinclair *Microbial quality and persistence of enteric pathogens in graywater from various household sources*. *Water Research* 25 (1991) 37-42.
- [Rosen, 2001] C. Rosen and J.A. Lennox *Multivariate and multiscale monitoring of wastewater treatment operation*. *Water Research* 35 (2001) 3402-3410.
- [Ruzicka, 1990] J. Ruzicka and G.D. Marshall *Sequential injection: a new concept for chemical sensors, process analysis and laboratory assays*. *Analytica Chimica Acta* 237 (1990) 329-343.
- [Ruzicka, 1998] J. Ruzicka and E.H. Hansen *Flow injection analysis – Where are we heading?* *Trends in Analytical Chemistry* 17 (1998) 69-73.
- [Saad, 2005] B. Saad, W.T. Wai, Md. S. Jab, W.S.W. Ngah, M.I. Saleh and J.M. Slater *Development of flow injection spectrophotometric methods for the determination of free available chlorine and total available chlorine: comparative study*. *Analytica Chimica Acta* 537 (2005) 197-206.
- [Sakai, 1998] A. Sakai, A. Hemmi, H. Hachiya, F. Kobayashi, S. Ito, Y. Asano, T. Imato, Y. Fushinuki and I. Taniguchi *Flow injection analysis for residual chlorine using Pb(II) ion-selective electrode detector*. *Talanta* 45 (1998) 575-581.
- [Santala, 1998] E. Santala, J. Uotila, G. Zaitsev, R. Alasiurua, R. Tikka and J. Tengwall *Microbial greywater treatment and recycling in an apartment building*. In *AWT98 – Advanced Wastewater Treatment, Recycling and Reuse*. Milan, 14-16 September, 1998 (pp. 319-324).

- [Scácha, 1992] K. Scácha, P. Beran and S. Bruckenstein *Pneumatoamperometric determination of chlorine in water*. *Talanta* 39 (1992) 1025-1030.
- [Shams, 2000] A.M. Shams El Din, R.A. Arain and A.A. Hammoud *On the chlorination of seawater*. *Desalination* 129 (2000) 53-62.
- [Shang, 1999] C. Shang and E.R. Blatchley *Differentiation and quantification of inorganic chloramines in aqueous solution by MIMS*. *Environment Science and Technology* 34 (1999) 1721-1728.
- [Shang, 2000] C. Shang and E.R. Blatchley *Breakpoint chemistry and volatile by-product formation resulting from chlorination of model N-organic compounds*. *Environmental Science and Technology* 34 (2000) 1721-1728.
- [Shang, 2001] C. Shang and E.R. Blatchley *Chlorination of pure bacterial cultures in aqueous solution*. *Water Research* 35 (2001) 244-254.
- [Shin, 1998] H.S. Shin, S.M. Lee, S. In-Seok, K. Goo-Oung, L. Kyeong-Ho and J.S. Song *Pilot-scale SBR and MF operation for the removal of organic and nitrogen compounds from greywater*. *Water Science and Technology* 38 (1998) 79-88.
- [Shönborn, 1997] A. Shönborn; B. Züst and E. Underwood *Long term performance of the sand-plant-filter Schattweid (Switzerland)*. *Water Science and Technology* 35 (1997) 307-314.
- [Skoog, 2001] D.A. Skoog *Principios de Análisis Instrumental*. McGraw-Hill, Madrid, 2001.
- [Smith, 2001] A.J. Smith, J. Khaw, B. Lodge and G. Bavister *Desalination of poor quality brackish groundwater for non-potable use*. *Desalination* 139 (2001) 207-215.
- [Stone, 1996] R. Stone *Water efficiency program for Perth*. *Desalination* 106 (1996) 377-390.

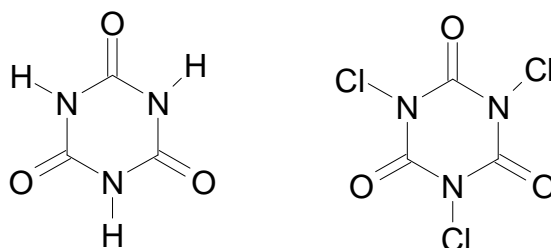
- [Suehiro] S. Suehiro, Y. Inazumi and A. Yamashita Patent No JP 2000214153.
- [Surendran, 1998] S. Surendran and A.D. Wheatley *Grey-water reclamation for non-potable re-use*. Journal of the Chartered Institution of Water and Environmental Management 12 (1998) 406-413.
- [Taras, 1950] M.J. Taras *Preliminary studies on the chlorine demand of specific chemical compounds*. Journal of American Water Works Association 42 (1950) 462-474.
- [Terrasa, 1987] M. Terrasa, J.A. Campomar y M. Vaquer *El lagunaje: una alternativa para pequeñas comunidades*. Emaya, Palma de Mallorca, 1987,
- [Thompson, 1999] J.E. Thompson and E.R. Blatchley *Toxicity effects of γ -irradiated wastewater effluents*. Water Research 33 (1999) 2053-2058.
- [Trujillo, 1998] S. Trujillo, A. Hanson, Zachritz and R. Chacey *Potential for greywater recycle and reuse in New Mexico*. New Mexico Journal of Science 38 (1998) 293-313.
- [Valcárcel, 1987] M. Valcárcel and M.D. Luque de Castro *Flow Injection Analysis: Principles and Applications*. Ellis Horwood, Chichester, 1987.
- [Van der Hoek, 1999] J.P. Van der Hoek, B.J. Dijkman, G.J. Terpstra, M.J. Uitzinger and M.R.B. van Dillen *Selection and evaluation of a new concept of water supply*. Water Science and Technology 39 (1999) 33-40.
- [Vega, 1998] M. Vega, R. Pardo, E. Barrado and L. Debán *Assessment of seasonal and polluting effects on the quality of river water by exploratory data analysis*. Water Research 32 (1998) 3581-3592.
- [Verma, 1992] K.K. Verma, A. Jain and A. Townshend *Determination of free and combined residual chlorine by flow injection spectrophotometry*. Analytica Chimica Acta 261 (1992) 233-240.

- [Vikesland, 2001] P.J. Vikesland, K. Ozekin and R.L. Valentine *Monochloramine decay in model and distribution system waters*. Water Research 35 (2001) 1766-1776.
- [White, 1999] G.C. White *Handbook of chlorination and alternative disinfectants*. John Wiley & Sons, New York, 1999.
- [Wistrom, 1996] A.O. Wistrom, T. Chou, D.P.Y. Chang and E.D. Schroeder *A method for measuring haloform formation during wastewater chlorination*. Water Research 30 (1996) 3146-3151.
- [Xin, 1995] Z. Xin and Z. Jinyu *Highly selective spectrophotometric determination of chlorine dioxide in water using Rhodamine B*. Analyst 120 (1995) 1199-1200.
- [Yu, 2003] R.F. Yu and W.P. Cheng *Determination of chlorine demand in water and wastewater chlorination by oxidation-reduction potential*. Water Science and Technology: Water Supply 3 (2003) 313-320.
- [Yu, 2004] R.F. Yu *Feed-forward dose control of wastewater chlorination using on-line pH and ORP titration*. Chemosphere 56 (2004) 973-980.
- [Zenki, 1988] M. Zenki, H. Komatsubara and K. Toei *Determination of residual chlorine in tap water by flow-injection spectrophotometry*. Analytica Chimica Acta 208 (1988) 317-320.
- [Zhang, 1996] M. Zhang, Q. Zhang and Z. Fang *Colour reaction of free chlorine with p-amino-N,N-diethylaniline in the presence of alcohol and its analytical application*. Talanta 43 (1996) 741-745.
- [Zhang, 2002] W. Zhang and F.A. DiGiano *Comparison of bacterial regrowth in distribution systems using free chlorine and chloramine: a statistical study of causative factors*. Water Research 36 (2002) 1469-1482.

GLOSARIO

En esta Tesis se ha abordado la puesta a punto de la determinación de cloro residual en aguas grises, conjuntamente con el estudio de aspectos teóricos acerca del comportamiento químico de este efluente, así como una alternativa de reutilización. En consecuencia, esta Tesis se caracteriza por un cierto carácter interdisciplinar. Por ello, se ha elaborado un breve y básico glosario que incluye términos correctamente utilizados en hidrotecnia, con el fin de facilitar la lectura de la Memoria a especialistas de otros campos de la Química.

Ácido tricloroisocianúrico: los cloroisocianuratos son cloraminas orgánicas que contienen 1, 2 ó 3 átomos de cloro unidos a los átomos de nitrógeno de un anillo simétrico de triazina. Son más estables que el hipoclorito, y tienen capacidad oxidante y desinfectante, aunque menor que aquél. Se han utilizado para la desinfección de aguas de piscina. En la figura se muestran las fórmulas de la triazina simétrica y del ácido tricloroisocianúrico [Safari, 2003].



Acuífero: formación geológica porosa en la que se acumula y por el que circula el agua subterránea [GIB, 2000].

Aerobia (laguna): aquella en que la depuración tiene lugar en presencia de oxígeno [Terrasa, 1987].

Aerobio (organismo): organismo que requiere oxígeno para su respiración [Terrasa, 1987].

Agua contaminada: agua que ha sufrido alguna alteración debido al aporte de sustancias y elementos extraños, que reduce su calidad y por tanto limita sus usos posteriores [GIB, 2000].

Agua de suministro: agua destinada al consumo humano, que pasa por la red de distribución [GIB, 2000].

Aguas grises: aguas residuales domésticas de origen no fecal. También se suele excluir el agua procedente de la cocina [Jeppesen, 1996; Christova-Boal, 1996; Neal, 1996; Nolde, 1999; Jefferson, 1999; Casanova, 2001; Eriksson, 2002; Ottoson, 2003; Al-Jayyousi, 2003; Lazarova, 2003].

Aguas negras: aguas residuales procedentes de servicios sanitarios, que contienen una contaminación básicamente de tipo microbiológico de origen fecal [GIB, 2000].

Agua potable: agua apta para el consumo humano y para la elaboración de alimentos porque tiene una calidad física, química y microbiológica suficiente. En España, esta calidad viene determinada por la Reglamentación Técnico-Sanitaria (Real Decreto 14 septiembre 1990, núm. 1138/1990 (BOE núm. 226, 20/09/90) y por el Real Decreto 140/2003, de 7 de febrero (BOE núm. 45, 21/02/03) [GIB, 2000].

Aguas residuales: aguas que han sido usadas y que contienen residuos diversos procedentes de núcleos de población, industrias o actividades agropecuarias [GIB, 2000].

Alga: organismo fotoautótrofo, que puede sintetizar compuestos orgánicos a partir de sustancias inorgánicas con ayuda de la energía luminosa o, en ausencia de ésta, por vía química. En condiciones favorables pueden alcanzar dimensiones macroscópicas [Terrasa, 1987].

Algicida: que destruye las algas [Terrasa, 1987].

Anaerobia (laguna): aquella en que la depuración tiene lugar en ausencia de oxígeno [Terrasa, 1987].

Anaerobio (organismo): organismo que puede prosperar en ausencia de oxígeno; la energía la adquiere de sustancias orgánicas en descomposición mediante procesos de fermentación. Se habla de anaerobios obligados cuando la presencia de la mínima cantidad de oxígeno les hace imposible la vida; en otro caso se les denomina facultativos [Terrasa, 1987].

Aséptico: libre de infección; ausencia de gérmenes infecciosos [Marín, 2003].

Bacteria: microorganismo unicelular procariota, provisto a veces de flagelos o cilios mediante los que se mueve en un medio líquido.

Pueden presentar forma esférica (*cocos*) o alargada (*bacilos*). También se clasifican como *micoplasmas* (no sintetizan pared celular y sólo tienen una membrana celular) o *Gram positivas* (sintetizan una pared celular de una capa) y *negativas* (sintetizan una pared celular con al menos dos capas estructuralmente distintas), según queden o no teñidas en un determinado proceso de tinción (tinción de Gram). Según las condiciones del medio en el que viven, pueden ser *aerobios* (necesitan O₂) o *anaerobios* (estrictos, si una pequeña cantidad de O₂ provoca su muerte; facultativos, si toleran bajas concentraciones de O₂).

Los coliformes se incluyen dentro del grupo de los bacilos Gram negativos, aerobios o anaerobios facultativos [Marín, 2003].

Biofilm: capa biológica fuertemente adherida a un sustrato sobre el que circula agua [Pérez, 1999].

Citoplasma: parte del protoplasma, que en la célula rodea al núcleo [Marín, 2003].

Coagulación: proceso de desestabilización de las partículas coloidales, por neutralización de su carga eléctrica residual, de modo que se reducen las fuerzas de separación entre ellas. El proceso se inicia al agregar una sustancia química coagulante, y dura fracciones de segundo [Hernández, 2001].

EDAR: Estación Depuradora de Aguas Residuales. Instalación destinada a la reducción de la carga contaminante de las aguas residuales, antes de ser vertidas a un medio receptor. Las normas aplicables al tratamiento de aguas residuales vienen dadas por el Real Decreto-Ley núm. 11/1995, de 28 de diciembre de 1995 (BOE núm. 312, 30/12/95) [GIB, 2000].

ETAP: Estación de Tratamiento de Aguas Potables. Instalación en la cual se trata el agua para hacerla potable [GIB, 2000].

Eucariota: organismo cuyo material genético se encuentra rodeado de una membrana formando un núcleo [Terrasa, 1987].

Eutrofización: enriquecimiento del agua que causa un crecimiento excesivo de planta acuática y una sofocación eventual y desoxigenación del cuerpo de agua, fruto de un excesivo aumento de materias nutritivas [Terrasa, 1987].

Fermentación: conversión de la materia orgánica en anhídrido carbónico, metano y compuestos semejantes de bajo peso molecular, por acción de las bacterias anaerobias

[Terrasa, 1987].

Floculación: agregación de partículas coaguladas para formar una partícula de tamaño y masa suficiente como para sedimentar [Hernández, 2001].

Germen: microorganismo que puede causar o propagar enfermedades [Marín, 2003].

Germicida: que destruye gérmenes, especialmente los dañinos [Marín, 2003].

Habitante equivalente: carga contaminante del agua residual generada por habitante y día. En términos de $\text{DBO}_{5/20}$, 1 habitante equivalente = $60 \text{ g O}_2 \text{ día}^{-1}$. En términos de sólidos en suspensión, 1 habitante equivalente = 90 g día^{-1} .

Hongo: organismo eucariota; los hay unicelulares y pluricelulares. Presentan gran variedad de formas; los más comunes en aguas residuales son las levaduras [Marín, 2003].

Metazoos: microorganismos pluricelulares, de formas complejas; se alimentan de materia orgánica, protozoos y bacterias [Marín, 2003].

Microorganismo: microbio, nombre genérico que designa los seres organizados sólo visibles al microscopio, como por ejemplo bacterias [Terrasa, 1987].

Población estacional: la capacidad de acogida de cada municipio o núcleo de población afectado, teniendo en cuenta las edificaciones de segunda residencia, las empresas de hostelería y los demás alojamientos turísticos destinados a proporcionar habitación o residencia en épocas, zonas o situaciones turísticas, de acuerdo con la siguiente tabla de equivalencias [GIB, 2000]:

1. Edificaciones de segunda residencia: Cuatro habitantes por residencia.
2. Hoteles y pensiones: Un habitante por plaza.
3. Campings: 2,5 habitantes por unidad de acampada, de acuerdo con la capacidad nominal del camping.
4. Otras instalaciones de albergue: Un habitante por plaza de alojamiento.

a) Población estacional ponderada de un municipio o núcleo de población: La que resulta de aplicar la proporción de estacionalidad 0,4 a la población estacional calculada según la definición de la letra b).

b) Población base de un municipio o núcleo de población: La que resulta de la suma de la población permanente y la población estacional ponderada.

Población residente: el número de habitantes residentes en cada municipio o núcleo de población según el padrón municipal de habitantes [GIB, 2000].

Procariota: organismo cuyo material genético se encuentra disperso por el citoplasma celular [Terrasa, 1987].

Protoplasma: sustancia constitutiva de las células, de consistencia más o menos líquida, estructura coloidal y composición química muy compleja [Marín, 2003].

Protozoos: microorganismos unicelulares eucariotas. Pueden hallarse fijados a un sustrato (*sésiles*), nadar libremente por el líquido que los rodea (*intersticiales*) o moverse por su superficie. Para el movimiento se sirven de cilios (*ciliados*), flagelos (*flagelados*) o deformaciones del citoplasma en forma de falsos pies (*pseudópodos*) [Marín, 2003].

Red de suministro: conjunto de conducciones que distribuyen la totalidad del agua y dan a cada parte el destino y uso conveniente [GIB, 2000].

Red de saneamiento: conjunto de instalaciones destinadas a la recogida, evacuación y tratamiento de las aguas residuales [GIB, 2000].

Regeneración de aguas residuales: proceso que engloba el tratamiento de aguas residuales con el objeto de hacerlas idóneas para un uso beneficioso, su conducción hasta el lugar de utilización y su aplicación práctica [GIB, 2000].

Reutilización de aguas residuales: utilización del agua que ha sido usada [GIB, 2000].

Salinidad: concentración total de sales en el agua. Se expresa como mg NaCl l⁻¹. Se suele obtener a partir de medidas de conductividad [Marín, 2003].

Tratamiento primario: tratamiento de las aguas residuales destinado a eliminar los sólidos gruesos, arenas y grasas que contienen [Marín, 2003].

Tratamiento secundario: tratamiento biológico de las aguas residuales destinado a reducir su carga orgánica contaminante [Marín, 2003].

Tratamiento terciario: tratamiento fisico-químico o biológico de las aguas residuales destinado a mejorar la calidad de los efluentes secundarios. Puede incluir la desinfección, control de las concentraciones de nitrógeno o fósforo, etc [Marín, 2003].

Virus: es el organismo de estructura más sencillo que se conoce. Es capaz de reproducirse en el seno de células vivas específicas, siendo sus componentes esenciales ácidos nucleicos y proteínas [Marín, 2003].